Ch. o 152/2.

Hugo Marschall

II. Erdalkalimetalle.

BIBLIOTHECA
UNIVITATIS
HARVARDIANAE... HABENBERGENSIS.

Barium.

Aequivalent: Ba = 68,6.

423. Man kann das Barium*) durch Zersetzung des Bariumoxydhydrats mittelst der Volta'schen Batterie, oder auch durch Ueberleiten von Kaliumdampf über das glühende Oxyd darstellen.

Das Barium ist ein gelbliches, etwas dehnbares Metall, welches in der Rothglühhitze schmilzt, aber sich nicht destilliren lässt. Es ist schwerer als concentrirte Schwefelsäure, denn ein Stück Barium sinkt darin schnell zu Boden.

Das Barium besitzt grosse Verwandtschaft zu Sauerstoff und oxydirt sich an der Luft rasch; es zersetzt das Wasser schon in der Kälte und entwickelt Wasserstoff daraus. Die Verbindungen des Bariums sind vor denen der Alkalien, der anderen Erdalkalien und der Erden durch ein bedeutendes specifisches Gewicht ausgezeichnet, was zu der Benennung Baryt (von *βαρύς*, schwer) Veranlassung gab.

Verbindungen des Bariums mit Sauerstoff.

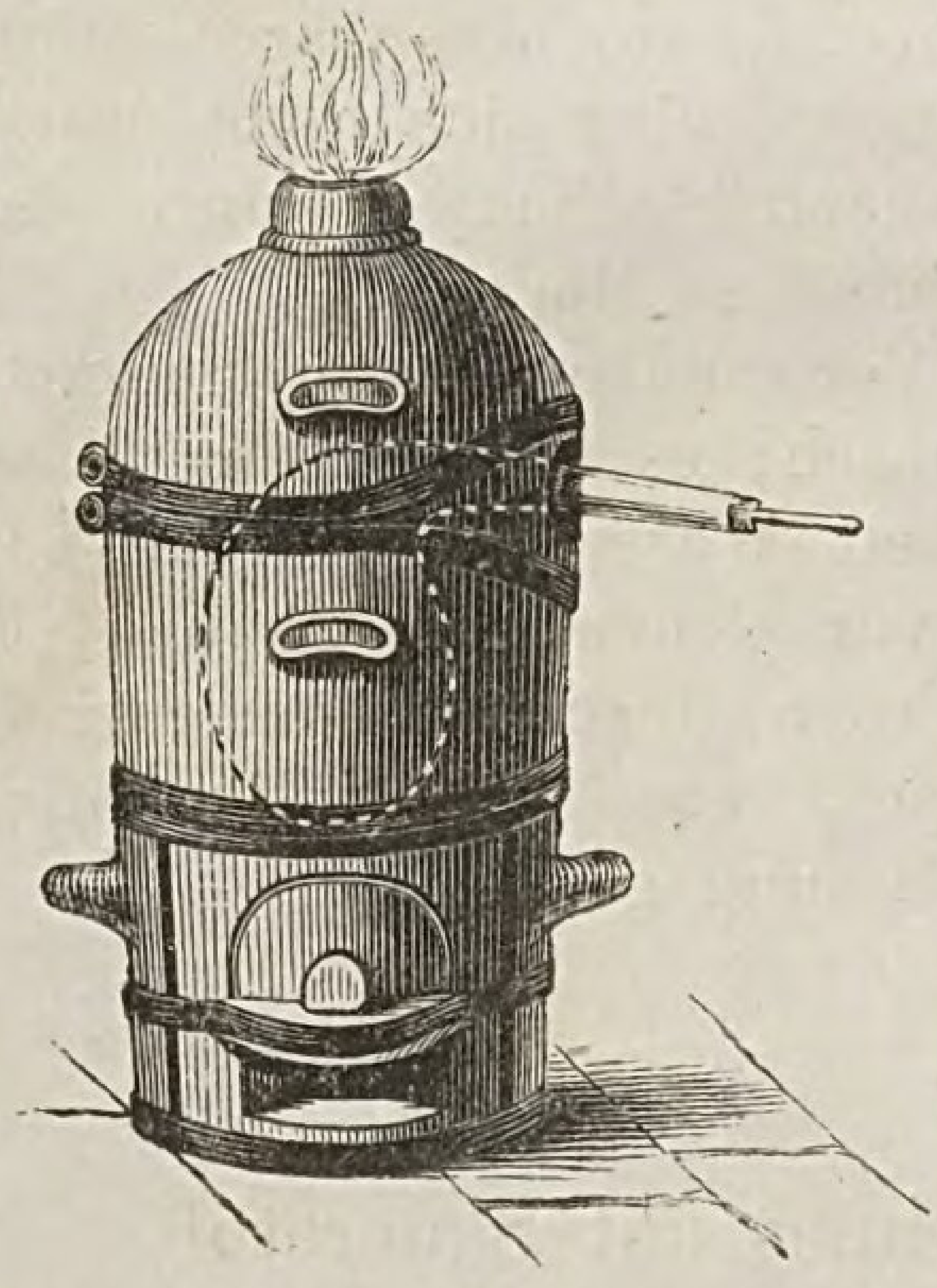
424. Es giebt zwei Verbindungen des Bariums mit Sauerstoff, das Bariumoxyd oder Baryt, BaO, und das Bariumhyperoxyd, BaO_2.

*) Der Baryt wurde 1774 von Scheele entdeckt. Davy stellte 1807 zuerst das metallische Barium durch Zersetzung des Baryts mit der elektrischen Batterie dar; in gleicher Weise erhielt er zuerst das Strontium und Calcium.

Bariumoxyd oder Baryt. In der Natur kommen hauptsächlich zwei unlösliche Verbindungen des Baryts vor, schwefelsaurer und kohlensaurer Baryt, welche beide zur Darstellung des Baryts dienen können. In einer sehr hohen Temperatur verliert der kohlensaure Baryt die Kohlensäure und hinterlässt Baryt. Man bedarf hierzu einer geringeren Hitze, wenn man den kohlensauren Baryt mit Kohle vermengt, weil die Kohlensäure in diesem Falle durch die Kohle in Kohlenoxydgas verwandelt wird. Da man überschüssige Kohle hierbei nicht vermeiden kann, so bleibt der Baryt mit Kohle vermengt zurück, was in dem Falle ohne Nachtheil ist, wenn man ihn zum Auflösen in Wasser verwenden will.

Gewöhnlich löst man den kohlensauren Baryt in Salpetersäure auf, und erhält beim Verdampfen der Lösung wasserfreie Krystalle von salpetersaurem Baryt, die man in einer Porcellanretorte erhitzt. Der Hals der Retorte (Fig. 132) ist mit einem durchbohrten Kork verschlossen; man erhitzt die Retorte in einem gut ziehenden Ofen mit Kohlen so lange, als sich noch Gas entwickelt. Der Baryt bleibt hierbei als poröse, graulich weisse Masse von geschmolzenem Aussehen zurück. Der Baryt selbst hat indessen hierbei keine Schmelzung erlitten, da er in der in unseren Oefen erreichbaren Hitze unschmelzbar ist, sondern der salpetersaure Baryt ist bei der ersten Einwirkung der Hitze in Schmelzung übergegangen, und hat hierauf in dem Maasse, als die Salpetersäure in zersetzter Form fortging, eine immer dickere Consistenz angenommen, so dass der Baryt durch die entweichenden Gasblasen aufgebläht zurückblieb. Der wasserfreie Baryt schmilzt nur in den höchsten Temperaturen, die man durch das Knallgasgebläse hervorbringen kann.

Fig. 132.



425. Um aus dem natürlich vorkommenden schwefelsauren Baryt (Schwerspath) Baryt darzustellen, verwandelt man denselben zuerst durch Glühen mit Kohle in Schwefelbarium; man vermengt den feingepulverten Schwerspath mit $1/_{10}$ seines Ge-

wichts Kohle, setzt so viel Oel zu, dass ein knetbarer Teig entsteht, und erhitzt diese Masse in einem Thontiegel zum Rothglühen. Durch den Zusatz von Oel bezweckt man namentlich eine innigere Berührung des schwefelsauren Baryts mit der Kohle, als dieses bei der Mengung zweier fester Körper der Fall ist; das Oel wird von der porösen Masse aufgesogen und beim Erhitzen mit Hinterlassung von Kohle zersetzt, welche hierauf den Sauerstoff der Schwefelsäure und des Baryts aufnimmt: $BaO \, . \, SO_3 + 4\,C = BaS + 4\,CO$. Aus der geglühten Masse zieht man durch kochendes Wasser das Schwefelbarium aus, versetzt die Lösung nach und nach mit Salpetersäure, und verwandelt hierdurch das Schwefelbarium unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff in salpetersauren Baryt, den man durch Abdampfen der Flüssigkeit in fester Form erhält. Durch Glühen stellt man hieraus wasserfreien Baryt dar, welcher etwa viermal so schwer als Wasser ist.

426. Der Baryt besitzt eine grosse Verwandtschaft zu Wasser; übergiesst man ein Stück davon mit wenig Wasser, so findet eine bedeutende Erhitzung statt, die bis zum Glühen gehen kann, und ein Theil des Wassers entweicht dampfförmig. Der Baryt verwandelt sich hierbei in Barythydrat und zerfällt zu einem weissen trocknen Pulver, wenn die zugesetzte Wassermenge nicht zu bedeutend war. Aus dem Barythydrat lässt sich durch Erhitzen das Wasser nicht wieder austreiben. Man stellt das Barythydrat in den Laboratorien gewöhnlich aus dem schwefelsauren Baryt dar. Man führt denselben durch Glühen mit Kohle, wie oben angegeben, in Schwefelbarium über, kocht dieses mit Wasser aus, und verwandelt das in Lösung befindliche Schwefelbarium durch Kochen mit Kupferoxyd in Bariumoxyd, indem gleichzeitig Schwefelkupfer entsteht. Die abfiltrirte Lösung scheidet beim Erkalten farblose Krystalle von Barythydrat ab. Durch Eindampfen der Mutterlauge erhält man noch weitere Krystallisationen davon.

Das Barythydrat wird in den Laboratorien häufig angewendet. Aus einer concentrirten Lösung von Barythydrat in Wasser scheiden sich beim Erkalten Blätter oder grosse prismatische Krystalle aus, welche 9 Aeq. Wasser enthalten. Ihre Formel ist daher $BaO + 9\,HO$. Beim Erwärmen verlieren diese Krystalle leicht 8 Aeq. Wasser und verwandeln sich hierbei in das erste Hydrat, welches weiter kein Wasser abgiebt. In der Rothglühhitze schmilzt dieses Hydrat und erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse. Es löst sich in 20 Thln. kaltem

und in 2 Thln. kochendem Wasser zu einer stark alkalisch reagirenden Lösung, welche beim Stehen an der Luft rasch Kohlensäure anzieht, und sich durch Abscheiden von kohlensaurem Baryt trübt.

Das Barythydrat und alle anderen löslichen Barytsalze sind starke Gifte.

Bariumhyperoxyd.

427. Das Bariumoxyd nimmt beim Erhitzen auf 300⁰ bis 400⁰ C. in einem Strom von trocknem Sauerstoff, oder atmosphärischer Luft, Sauerstoff auf und verwandelt sich in **Bariumhyperoxyd**, BaO_2. Man bringt zu diesem Zwecke Stücke von wasserfreiem Baryt in eine schwer schmelzbare Retorte, und leitet auf den Boden derselben Sauerstoffgas oder kohlensäurefreie trockne Luft, während man die Retorte erhitzt. Der Baryt verbindet sich hierbei mit dem Sauerstoff, ohne seine Form zu ändern, und nimmt nur eine mehr graue Färbung an. Beim Glühen verliert das Bariumhyperoxyd die Hälfte seines Sauerstoffs, und verwandelt sich wieder in Baryt. Das Bariumhyperoxyd verwandelt sich leicht mit Wasser zu einem weissen, in Wasser wenig löslichen Hydrat; beim Kochen mit Wasser wird es unter Entwickelung von Sauerstoff in Barythydrat verwandelt, welches sich in Wasser auflöst. Wir haben (101.) gesehen, dass man das Bariumhyperoxyd zur Darstellung von Wasserstoffhyperoxyd anwendet. Man könnte es auch zur Entwickelung von Sauerstoffgas benutzen, und den Rückstand stets wieder durch atmosphärische Luft in Bariumhyperoxyd verwandeln.

Barytsalze.

Schwefelsaurer Baryt, $BaO . SO_3$.

428. Dieses Salz kommt in der Natur zuweilen in ziemlich grossen Lagern (in Form des rhombischen Systems) krystallisirt vor. Es ist vor den meisten anderen nicht metallischen Mineralien durch sein bedeutendes specifisches Gewicht (4,4) ausgezeichnet, weshalb man es **Schwerspath** genannt hat. Der schwefelsaure Baryt ist in Wasser vollkommen unlöslich

und löst sich auch in mit Salpetersäure oder Chlorwasserstoffsäure angesäuertem Wasser nicht auf. Man kann ihn daher leicht durch doppelte Zersetzung darstellen, indem man in eine Auflösung von salpetersaurem Baryt oder Chlorbarium die Lösung eines schwefelsauren Alkalis oder auch Schwefelsäure giesst. Wie wir gesehen haben, benutzt man diese Unlöslichkeit des schwefelsauren Baryts häufig zur Entfernung der in einer Lösung enthaltenen Schwefelsäure; will man hierbei keine andere Lösung in die Flüssigkeit bringen, so fällt man mit einer Lösung von Barythydrat. Der schwefelsaure Baryt scheidet sich hierbei so fein vertheilt in der Flüssigkeit aus, dass er trotz seiner grossen Schwere nur schwierig sich zu Boden setzt und die Flüssigkeit milchig trübt; man vermeidet dies, wenn man die Lösung kochend fällt, was aber nur geschehen kann, wenn die vorhandene Säure oder Basis beim Kochen keine Veränderung erleidet.

Der schwefelsaure Baryt löst sich in concentrirter Schwefelsäure auf, fällt aber beim Verdünnen mit Wasser wieder heraus.

Der durch Fällen dargestellte schwefelsaure Baryt wird unter dem Namen Permanentweiss als Malerfarbe angewendet.

Salpetersaurer Baryt, $BaO . NO_5$.

429. Wir haben (424.) gesehen, wie man salpetersauren Baryt aus dem natürlich vorkommenden kohlensauren oder schwefelsauren Baryt darstellt. Der salpetersaure Baryt krystallisirt wasserfrei, in regulären Octaëdern; er löst sich in 8 Thln. kaltem und 3 Thln. kochendem Wasser, ist aber in sauren Flüssigkeiten viel weniger löslich, so dass er auf Zusatz von Salpetersäure zu seiner wässerigen Lösung als krystallinisches Pulver sich abscheidet.

Kohlensaurer Baryt, $BaO . CO_2$.

430. Der kohlensaure Baryt kommt in der Natur im rhombischen System krystallisirt vor, und wird von den Mineralogen Witherit genannt; künstlich stellt man ihn durch Zusatz eines kohlensauren Alkalis zu einer Auflösung von salpetersaurem Baryt oder Chlorbarium dar. Der kohlensaure Baryt schmilzt in der Weissglühhitze, und zersetzt sich erst hierauf indem er seine Kohlensäure verliert. Er ist in Wasser nur sehr wenig löslich, so dass dieses kaum $^1/_{14000}$ aufnimmt; leichter löst er sich in Wasser, welches freie Kohlensäure enthält.

Verbindungen des Bariums mit Schwefel.

431. Es wurde bereits (425.) angegeben, wie man das Einfach-Schwefelbarium durch Glühen von schwefelsaurem Baryt mit Kohle darstellt. Der Rückstand giebt bei der Behandlung mit kochendem Wasser eine gelblich gefärbte Lösung, aus welcher beim Erkalten sich farblose Krystalle abscheiden. Diese sind ein Gemenge von Barythydrat und wasserhaltigem Schwefelwasserstoff-Schwefelbarium; beim Kochen mit Wasser zerlegt sich nämlich das Einfach-Schwefelbarium in diese beiden Verbindungen nach der Gleichung:

$$2\,BaS + 2\,HO = BaO\,.\,HO + BaS\,.\,HS.$$

Die gelbe Farbe der ursprünglichen Flüssigkeit rührt nur daher, dass sich in der geglühten Masse stets etwas Mehrfach-Schwefelbarium befindet. Diese Verbindungen von Barium mit mehr als 1 Aeq. Schwefel kann man leicht durch Kochen von Schwefel mit Einfach-Schwefelbarium darstellen.

Haloïdsalze des Bariums.

Chlorbarium.

432. Man kennt nur eine Verbindung des Bariums mit Chlor, welche man durch Auflösen von kohlensaurem Baryt in Chlorwasserstoffsäure gelöst erhalten kann. Auch aus dem schwefelsauren Baryt kann man diese Verbindung darstellen, wenn man ihn zuerst durch Glühen mit Kohle in Schwefelbarium verwandelt, und dieses in seiner Lösung durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt. Verdampft man die Lösung, so scheidet sich wasserhaltiges Chlorbarium in rhombischen Krystallen von der Formel $BaCl + 2\,HO$ ab. Es verliert in gelinder Wärme das Wasser und schmilzt in der Rothglühhitze.

Das Chlorbarium löst sich in 2,3 Thln. Wasser von 16° C. und in 1,3 Thl. siedendem Wasser.

Kennzeichen der Barytsalze.

433. Die Lösung der Barytsalze wird durch Ammoniak nicht gefällt; kohlensaures Ammoniak, sowie die kohlensauren Alkalien schlagen aber unlöslichen kohlensauren Baryt nieder.

Schwefelsäure oder schwefelsaure Salze geben mit den Lösungen der Barytsalze einen weissen, in Wasser, verdünnter Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure vollständig unlöslichen Niederschlag. Diese Reaction wird gewöhnlich zur Nachweisung der Barytsalze angewendet; es ist aber zu bemerken, dass die Strontian- oder Bleisalze mit Schwefelsäure einen ähnlichen Niederschlag geben. Wir werden später sehen, wie man diese Niederschläge von einander unterscheidet. Die Bleisalze lassen sich augenblicklich von den Barytsalzen dadurch unterscheiden, dass sie durch Schwefelwasserstoff geschwärzt werden, während die Barytsalze farblos bleiben.

Die neutralen Lösungen der Barytsalze werden durch phosphorsaures Natron ($HO . 2NaO . PO_5$) gefällt; die sauer reagirenden geben damit erst auf Zusatz von Ammoniak einen Niederschlag. Barytlösungen geben mit Kieselfluorwasserstoffsäure einen weissen krystallinischen Niederschlag von Kieselfluorbarium.

Die löslichen Barytsalze färben, in die Weingeistflamme gebracht, dieselbe gelblich-grün.

Strontium.

Aequivalent: Sr = 43,8.

434. Das Strontium *) zeigt in seinen Verbindungen die grösste Uebereinstimmung mit dem Barium, so dass man sie auf dieselbe Weise wie die entsprechenden Bariumverbindungen darstellt.

*) Der Strontian wurde gleichzeitig von Klaproth und Hope 1793 entdeckt.

Wie der Baryt kommt auch der Strontian in der Natur in Verbindung mit Kohlensäure und mit Schwefelsäure vor. Der kohlensaure Strontian besitzt die Krystallform des Witherits (430.); er wird von den Mineralogen, wegen seines Vorkommens bei Strontian in Schottland, Strontianit genannt, ein Name, der auf das darin enthaltene Metalloxyd übertragen wurde. Der schwefelsaure Strontian ist mit dem Schwerspath isomorph; er führt den Namen Cölestin, weil er häufig blau gefärbt ist.

Das Strontium wird aus dem Chlorstrontium, wie das Calcium aus dem Chlorcalcium (441.) dargestellt. Es ist gelb gefärbt, von 2,5 specif. Gewicht.

Verbindungen des Strontiums mit Sauerstoff.

435. Das Strontium bildet mit dem Sauerstoff zwei Verbindungen, das Strontiumoxyd oder Strontian, SrO, und das Strontiumhyperoxyd, SrO_2.

Der Strontian wird genau wie der Baryt aus dem in der Natur vorkommenden kohlensauren oder schwefelsauren Salz dargestellt. Der beim Glühen des salpetersauren Salzes hinterbleibende Strontian stellt eine poröse, graulich weisse, dem Baryt ähnliche Masse dar.

Der Strontian verbindet sich unter heftiger Wärmeentwickelung mit Wasser; das Hydrat löst sich bei 20° C. in 130 Thln. Wasser auf, und da es in der Wärme viel leichter löslich ist als in der Kälte, so scheidet die gesättigte Lösung beim Erkalten viele Krystalle aus. Die Formel derselben ist $SrO + 9HO$. In der Wärme verlieren die Krystalle leicht 8 Aeq. Wasser, aber das letzte Aequivalent geht in der stärksten Hitze unserer Oefen nur schwierig weg.

Das Strontiumhyperoxyd, SrO_2, erhält man durch Zusammenbringen von Wasserstoffhyperoxyd mit einer Lösung von Strontianhydrat in kleinen krystallinischen Blättchen.

Strontiansalze.

Salpetersaurer Strontian.

436. Man stellt ihn wie das entsprechende Barytsalz aus kohlensaurem oder schwefelsaurem Strontian dar. Er krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur in grossen, regulären Octaëdern, frei von Krystallwasser. In Wasser löst er sich leicht, nicht in Alkohol. Lässt man ihn bei sehr niedriger Temperatur krystallisiren, so scheidet er sich wasserhaltig und mit monoklinometrischer Krystallform aus; seine Formel ist alsdann: $SrO . NO_5 + 4 HO$. Der salpetersaure Strontian wird bei Feuerwerken häufig angewendet, weil er die Flamme verbrennender Stoffe schön purpurroth färbt, was übrigens allen Verbindungen des Strontians mehr oder weniger eigen ist. Zu dem rothen bengalischen Feuer nimmt man 40 Thle. salpetersauren Strontian, 13 Thle. Schwefelblumen, 10 Thle. chlorsaures Kali und 4 Thle. Schwefelantimon.

Kohlensaurer Strontian, $SrO . CO_2$.

437. Er findet sich in der Natur in rhombischen Krystallen (Strontianit), und kann leicht aus dem salpetersauren Strontian durch doppelte Zersetzung mit kohlensaurem Natron dargestellt werden. In der Weissglühhitze verliert er die Kohlensäure vollständig, ohne vorher, wie der kohlensaure Baryt, zu schmelzen.

Schwefelsaurer Strontian, $SrO . SO_3$.

438. Der schwefelsaure Strontian kommt häufiger als die übrigen Strontianverbindungen (in rhombischen Krystallen) in der Natur vor. Man kann denselben durch Vermischen der Lösungen eines Strontiansalzes und eines schwefelsauren Salzes als weisses Pulver erhalten. Der schwefelsaure Strontian ist in Wasser nur sehr wenig löslich, aber doch etwas löslicher als der schwefelsaure Baryt; digerirt man schwefelsauren Strontian mit Wasser, so wird die Lösung auf Zusatz von Barytlösung deutlich getrübt.

Haloïdsalze des Strontiums.

Chlorstrontium.

439. Man stellt das Chlorstrontium durch Auflösen von kohlensaurem Strontian oder Schwefelstrontium, welches letztere durch Glühen von schwefelsaurem Strontian mit Kohle erhalten wird, in Chlorwasserstoffsäure dar. Das Salz ist in Wasser sehr leicht löslich und zerfliesst selbst an der Luft; auch starker Weingeist, worin das Chlorbarium unlöslich ist, löst bedeutende Mengen von Chlorstrontium auf. Man wendet diese Eigenschaft häufig zur Trennung dieser beiden Chlormetalle an. Das krystallisirte Chlorstrontium hat die Formel: $SrCl + 6HO$.

Kennzeichen der Strontiansalze.

440. Die Strontiansalze geben in ihren Lösungen mit Ammoniak keinen Niederschlag; kohlensaure Alkalien schlagen dagegen kohlensauren Strontian nieder.

Die Lösungen der Strontiansalze geben auf Zusatz von Schwefelsäure, oder einem schwefelsauren Salz, einen Niederschlag von schwefelsaurem Strontian, der dem aus Barytlösung unter denselben Umständen erhaltenen vollkommen gleicht. Die Strontiansalze unterscheiden sich aber von den Barytsalzen dadurch, dass sie durch eine Auflösung von chromsaurem Kali nicht gefällt werden, während Barytsalze damit in neutralen Lösungen einen gelben Niederschlag geben. Die Barytsalze werden ferner durch Kieselfluorwasserstoff gefällt, Strontiansalze nicht.

Die Strontiansalze färben die Flamme brennender Körper schön purpurroth.

Calcium.

Aequivalent: Ca = 20,0.

441. Das Calcium ist ein in der Natur sehr verbreitetes Element. Mit Sauerstoff und Kohlensäure verbunden, als kohlensaures Calciumoxyd oder Kalk, bildet es ausgedehnte Schichten in allen geschichteten Gesteinen. In der Form von schwefelsaurem Kalk, als Gyps, kommt es gleichfalls in grossen Lagern vor, und in Verbindung mit Kieselsäure bildet es einen Hauptbestandtheil vieler krystallisirten Mineralien. Der Kalk kommt auch in den meisten Gewässern gelöst vor, und geht so in die Pflanzen und Thiere über, in welchen Kalk einen nie fehlenden Bestandtheil ausmacht. Die Schalen der Muscheln sind hauptsächlich aus kohlensaurem Kalk gebildet, und die Knochen aller Thiere enthalten viel Kalk in Verbindung mit Phosphorsäure.

Man stellt das Calcium*) durch Zersetzung des glühend geschmolzenen Chlorcalciums mittelt des galvanischen Stroms dar, wobei man es in Form von geschmolzenen Kügelchen erhält. Man erhält es auch durch Erhitzen von Jodcalcium mit Natrium in verschlossenen eisernen Röhren, wobei die Einwirkung erst in starker Glühhitze stattfindet. Das Metall besitzt eine hellgelbe Farbe (wie Glockenmetall), einen starken Metallglanz, und zeigt einen hakigen, etwas körnigen Bruch. Es ist sehr dehnbar, lässt sich zu dünnen Platten aushämmern, schneiden und feilen. Sein specif. Gewicht ist 1,58. In trockner Luft hält es sich kurze Zeit, ohne den Glanz zu verlieren; in Berührung mit Wasser entwickelt es heftig Wasserstoffgas und verwandelt sich in Kalkhydrat. In der Glühhitze schmilzt es und verbrennt bei Luftzutritt mit intensiver Lichtentwickelung. Ebenso verbrennt es in Chlor-, Brom- oder Jodgas.

*) Dieses Verfahren zur Darstellung der Metalle wurde zuerst von Bunsen zur Gewinnung von Magnesium angewendet.

Verbindungen des Calciums mit Sauerstoff.

442. Es giebt zwei Verbindungen des Calciums mit Sauerstoff, das Calciumoxyd, CaO, gewöhnlich Kalk genannt, und das Calciumhyperoxyd, CaO_2.

Der Kalk wird täglich nicht nur in den Laboratorien, sondern auch in den Gewerben gebraucht; er ist der wesentliche Bestandtheil aller Mörtel.

Man stellt den Kalk durch Glühen von natürlich vorkommendem kohlensauren Kalk dar. Will man in dem Laboratorium reinen Kalk darstellen, so nimmt man isländischen Kalkspath oder cararischen Marmor, und glüht ihn in einem irdenen Tiegel hei heftigem Schmiedefeuer. Besser noch löst man kohlensauren Kalk in Salpetersäure auf, und digerirt beide so lange, bis kein Aufbrausen mehr stattfindet, kocht hierauf die Flüssigkeit einige Zeit mit Kalk, wodurch alle beigemengten Oxyde, wie Thonerde, Eisenoxyd u. s. w., wenn sie vorhanden sind, gefällt werden, dampft endlich zur Trockne ab und erhitzt den hinterbleibenden salpetersauren Kalk zum Rothglühen.

Der Kalk hinterbleibt beim Glühen des kohlensauren Kalks als eine weisse, amorphe Masse von der Form der angewendeten Kalksteinstücke; seine Dichtigkeit ist etwa 2,3; er schmeckt kaustisch und bläut die geröthete Lackmustinctur. Er schmilzt nicht in den höchsten Temperaturen unserer Oefen, wohl aber erleidet er in dem Knallgasgebläse eine anfangende Schmelzung.

Der Kalk verbindet sich mit Wasser unter Entwickelung von viel Wärme, wobei ein Theil des Wassers dampfförmig entweicht; dabei kann die Temperatur hoch genug steigen, um die Entzündung des Schiesspulvers zu bewirken. Die grösste Erhitzung findet statt, wenn man zu dem Kalk etwa die Hälfte seines Gewichts an Wasser setzt. Man nennt diese Operation gewöhnlich das Löschen des Kalks, und der mit Wasser verbundene Kalk wird unter dem Namen gelöschter Kalk von dem wasserfreien Kalk, den man Aetzkalk oder gebrannten Kalk nennt, unterschieden. Der Kalk nimmt bei dem Löschen beträchtlich an Volum zu, und wenn man nicht zu viel Wasser zusetzt, bleibt das Kalkhydrat als weisses, weich anzufühlendes Pulver. Setzt man mehr Wasser zu, so erhält man eine dicke, teigartige Masse, den Kalkbrei, welche, mit mehr

Wasser angerührt, eine milchartige Flüssigkeit, die Kalkmilch, giebt.

Das über dem Kalkhydrat stehende Wasser enthält stets eine gewisse Menge von Kalk gelöst und besitzt daher eine stark alkalische Reaction; man nennt es Kalkwasser. Es enthält nicht viel Kalk, denn 1000 Thle. Wasser lösen in der Kälte etwas mehr, in der Wärme etwas weniger als 1 Thl. Kalk auf. Um das in den Laboratorien vielfach angewendete Kalkwasser stets vorräthig zu haben, bringt man in eine grosse Flasche etwas Kalkhydrat, füllt sie mit destillirtem Wasser ganz an und verstopft sie. Man muss das Wasser von Zeit zu Zeit umschütteln, um es ganz mit Kalk zu sättigen. Wenn man Kalkwasser braucht, so nimmt man es mit einem Heber heraus, ohne das am Boden befindliche Kalkhydrat zu bewegen, und ersetzt das weggenommene wieder durch destillirtes Wasser. Das Kalkwasser zieht rasch Kohlensäure aus der Luft an, und die Oberfläche desselben bedeckt sich mit einer weissen Haut von kohlensaurem Kalk. Bei dem Verdampfen des Kalkwassers unter der Glocke der Luftpumpe bilden sich kleine Krystalle von Kalkhydrat, CaO . HO.

Der Kalk ist in der Wärme weniger löslich als in der Kälte, so dass in der Kälte gesättigtes Kalkwasser sich beim Kochen trübt. Das Kalkhydrat wird in bedeutender Menge von Zuckerlösung aufgenommen. Das Kalkhydrat verliert beim Glühen alles Wasser und hinterlässt feinzertheilten Kalk.

Lässt man gebrannten Kalk an der Luft liegen, so zieht er gleichzeitig Wasser und Kohlensäure an; er zerfällt zu Staub und erhitzt sich dann nicht mehr auf Zusatz von Wasser; man nennt ihn zerfallenen Kalk.

443. Der Kalk wird zur Anfertigung des Mörtels verwendet, in welchem er den wesentlichsten Bestandtheil bildet. Man stellt ihn zu diesem Zweck im Grossen durch Glühen von Kalksteinen (kohlensaurer Kalk) in den sogenannten Kalköfen dar. Man giebt den Kalköfen sehr verschiedene Formen. Fig. 133 (a. f. S.) stellt einen Kalkofen der einfachsten Art dar.

Er zeigt einen eiförmigen Feuerraum, der mit feuerfesten Backsteinen ausgemauert ist. Ueber dem Roste oder der Sohle des Ofens baut man zuerst mit den grössten Kalksteinen eine Art Gewölbe, welches die ganze Füllung des Ofens, die man von oben einbringt, zu tragen hat. Ist der Ofen gefüllt, so zündet man unten zuerst Reissig an, später wendet man kräftigeres Brennmaterial an, und unterhält das Feuer etwa 12

Stunden lang, worauf man erkalten lässt und den gebrannten Kalk herausnimmt.

Fig. 133.

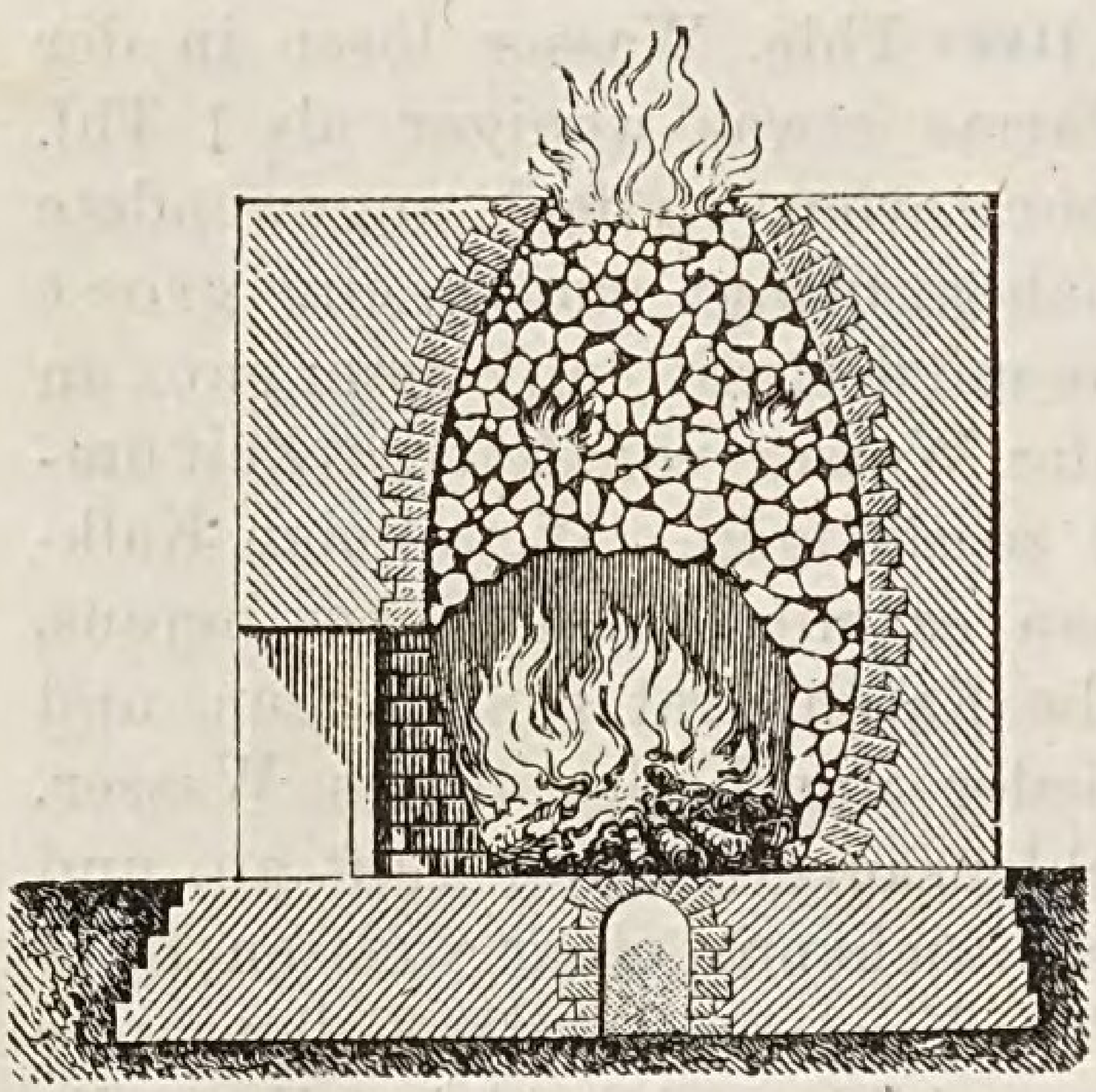
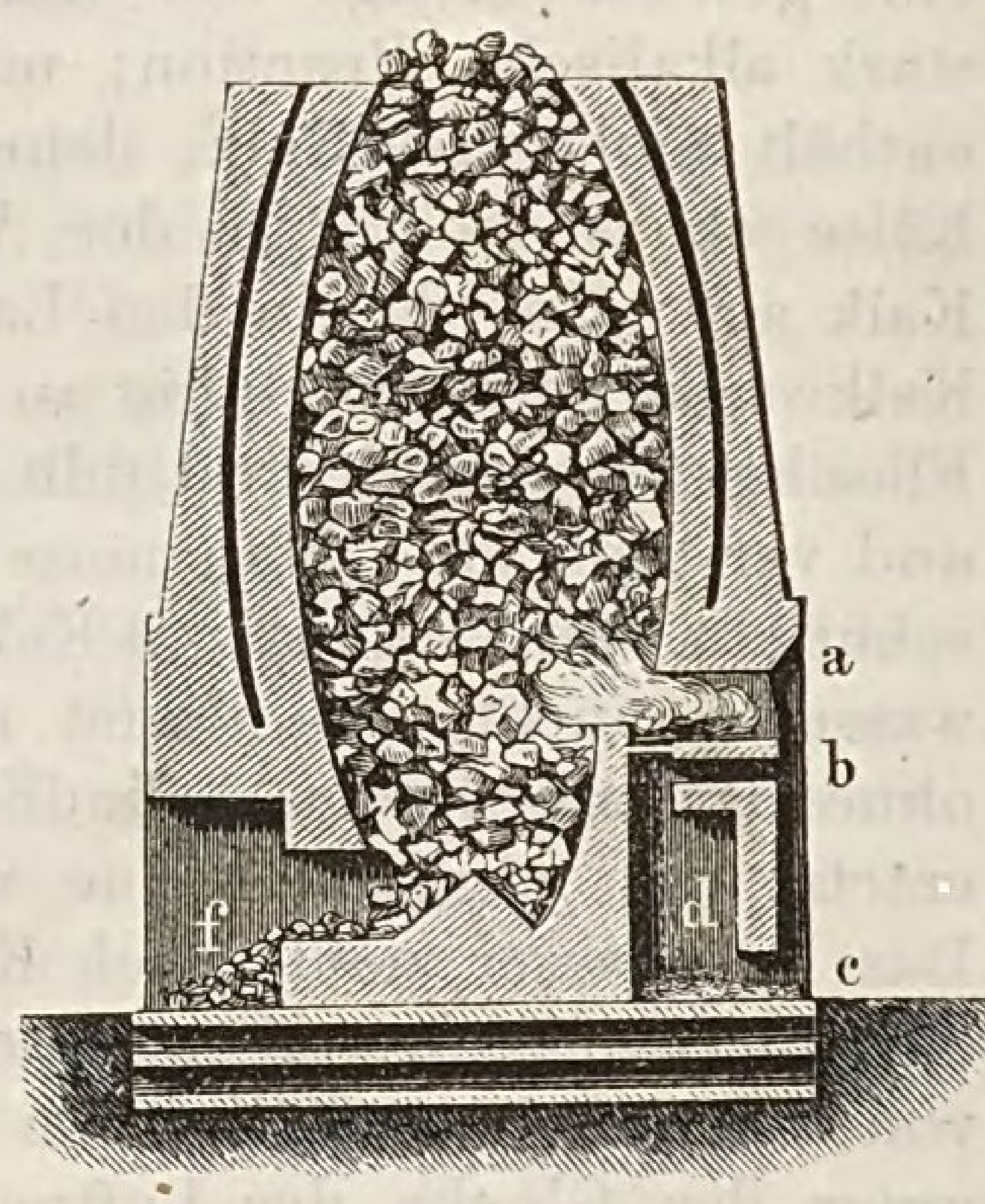


Fig. 134.



Da bei diesen periodischen Kalköfen durch das Anheizen und Erkalten viel Wärme verloren geht, so wendet man häufig continuirliche Oefen an, welchen man folgende Einrichtung giebt. Der Schachtofen, Fig. 134, wird ganz mit Kalksteinen angefüllt, die durch seitlich angebrachte Heerde erhitzt werden. Diese Heerde befinden sich 6 bis 7 Fuss vom Boden. *d* ist der Aschenfall, den man bei *c* entleert. Die Schüröffnung *a* ist geschlossen, aber durch den Canal *b* tritt die Luft ein. Der gebrannte Kalk wird durch schwach geneigte Oeffnungen an der Sohle des Schachtes bei *f* herausgezogen, und zum Ersatz desselben neuer Kalkstein oben aufgegeben. In dieser Weise geht das Brennen des Kalks unausgesetzt fort.

Fast alle Kalksteine enthalten mehr oder weniger Magnesia, Eisenoxyd, Quarz, Thon u. s. w., und die Eigenschaften des gebrannten Kalks sind von der Menge und der Natur dieser Beimengungen sehr abhängig. Wenn ein Kalkstein einigermaassen ansehnliche Mengen dieser Stoffe enthält, so ist der durch Brennen daraus dargestellte Kalk in seinen Eigenschaften ziemlich bedeutend von dem reinen Kalk verschieden. Er erhitzt sich nur sehr wenig mit Wasser, schwillt dabei nicht bedeutend auf, und giebt mit Wasser angerührt keinen zähen Teig; man nennt ihn alsdann mageren Kalk. Der aus reine-

ren Kalksteinen gewonnene gebrannte Kalk kommt in seinen Eigenschaften mit dem reinen Kalk nahe überein; er erhitzt sich mit Wasser sehr bedeutend und bläht sich stark auf, man nennt ihn fetten Kalk.

444. Man stellt das Calciumhyperoxyd, CaO_2, durch Zusatz von Wasserstoffhyperoxyd zu Kalkwasser dar; es schlägt sich hierbei in Gestalt krystallinischer Blättchen nieder. Die Verbindung besitzt nur geringe Beständigkeit, und verliert in der Wärme leicht die Hälfte ihres Sauerstoffs.

Kalksalze.

Schwefelsaurer Kalk.

445. In der Natur kommt der schwefelsaure Kalk in zwei verschiedenen Formen vor; in wasserfreiem Zustande, $CaO . SO_3$, krystallisirt er rhombisch und wird von den Mineralogen Anhydrit genannt; mit Krystallwasser verbunden, $CaO . SO_3 + 2HO$, bildet er Krystalle des monoklinometrischen Krystallsystems und wird Gyps genannt.

Der wasserhaltige schwefelsaure Kalk, $CaO . SO_3 + 2HO$, kommt häufig in wohl ausgebildeten, durchsichtigen Krystallen vor, welche vor den meisten anderen Mineralien sich durch ihre geringe Härte auszeichnen; man kann sie mit dem Nagel ritzen. Sind die Krystalle klein und verwirrt, so bilden sie weisse oder zuweilen durch Eisenoxyd rothgefärbte Massen; man nennt diese Alabaster.

446. Der schwefelsaure Kalk löst sich in Wasser nur sehr schwer; 1000 Thle. Wasser nehmen bei gewöhnlicher Temperatur 2 Thle. dieses Salzes auf, und in der Wärme wird die Löslichkeit noch kleiner, so dass die in der Kälte gesättigte Lösung beim Kochen sich deutlich trübt.

Beim langsamen Verdampfen einer Lösung von schwefelsaurem Kalk scheiden sich kleine, glänzende Krystalle aus, welche die Gestalt und die Zusammensetzung des natürlichen Gypses besitzen.

447. Erhitzt man den Gyps auf 120^0 bis 130^0 C., so verliert er sein Wasser vollständig und verwandelt sich in was-

serfreien schwefelsauren Kalk; dieser nimmt, wenn er mit Wasser in Berührung kommt, dasselbe unter merklicher Erwärmung wieder auf, im Falle er vorher nicht zu stark erhitzt worden war. Hat man den Gyps dagegen auch nur bis auf 160° C. erwärmt, so nimmt er das verlorene Wasser nur sehr schwer wieder auf, und der natürlich vorkommende wasserfreie schwefelsaure Kalk, der Anhydrit, verbindet sich gar nicht mit Wasser. Er verhält sich wie der zum Rothglühen erhitzte Gyps. Der schwefelsaure Kalk schmilzt in der Rothglühhitze und erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse, welche die Spaltungsrichtungen des Anhydrits zeigt.

Auf der Eigenschaft des Gypses, das in wenig erhöhter Temperatur verlorene Wasser wieder aufzunehmen, beruht die Anwendung desselben als Mörtel und zum Abformen. Rührt man den entwässerten und feingemahlenen Gyps mit Wasser zu einem dicken Brei an, so sind zu Anfang die Theilchen des schwefelsauren Kalks nur mechanisch mit den Wassertheilchen gemengt; bald verbinden sich beide mit einander zu wasserhaltigem schwefelsaurem Kalk, und ein Theil des in dem Brei enthaltenen Wassers geht in feste Form über; die einzelnen in den flüssigen Brei vertheilten Moleküle verbinden sich mit einander und bilden kleine Krystalle, welche sich unter einander verwirren, und so eine zusammenhängende Masse bilden. Giesst man daher den flüssigen Gypsbrei in eine Form, so erfüllt er genau alle Höhlungen derselben und gesteht bald zu einer festen Masse, so dass man nach einiger Zeit die Form auseinandernehmen kann; im Inneren hinterbleibt dann eine Masse von Gyps, welche alle Höhlungen der Form in erhabener Gestalt zeigt. Ueberzieht man in derselben Weise eine aus unregelmässigen Steinen erbaute Mauer mit gebranntem und mit Wasser angerührtem Gyps, so dass alle Höhlungen damit angefüllt werden, so kann man eine ebene Fläche darstellen, in welcher man, so lange der Gyps noch nicht erhärtet ist, beliebige Figuren anbringen kann. Man verwendet grosse Mengen von Gyps in dieser Weise zum Ueberziehen der Mauern, Wände oder Zimmerdecken.

448. Man verfertigt ferner die Abdrücke von Gegenständen, welche man nachbilden will, gewöhnlich aus Gyps; man nimmt zuerst einen hohlen Abdruck und wendet diesen als Form zur Darstellung neuer erhabener Figuren an.

449. Den Stuck, welchen man als Ueberzug der Mauern, Säulen und zur Darstellung verschiedener marmorartiger Orna-

mente benutzt, erhält man durch Vermischen von gutem Gyps mit einer Leimlösung. Der Gyps wird in einem Ofen gebrannt, fein gemahlen, gesiebt und mit einer Leimlösung angerührt; er gesteht in diesem Falle langsamer als mit reinem Wasser. Um einen weissen Stuck zu erhalten, muss man farblosen Leim, z. B. Fischblase, anwenden; zu gefärbtem Stuck setzt man Metalloxyde, z. B. Eisenoxydhydrat, Kupferoxydhydrat, Manganoxyd u. s. w., zu. Die gestreiften oder marmorirten Stucke stellt man durch geeignetes Vermischen verschieden gefärbter Sorten dar. Man trägt den angerührten Gyps in Schichten auf die damit zu bekleidenden Flächen und kann, wenn er erhärtet ist, ihnen eine sehr schöne Politur mittheilen.

Kohlensaurer Kalk: $CaO \,.\, CO_2$.

450. Der kohlensaure Kalk ist einer der auf der Erde verbreitetsten Körper. Er kommt zuweilen in einzelnen, gut ausgebildeten Krystallen vor, und zeigt alsdann zwei vollkommen verschiedene Formen; es war dies das erste Beispiel von Dimorphismus, welches man genauer kennen lernte. Die gewöhnlichste Form des kohlensauren Kalks ist ein Rhomboëder, oder daraus ableitbare Formen, welche alle solche Spaltungsrichtungen besitzen, dass man leicht ein Rhomboëder aus ihnen darstellen kann. In Island findet man häufig sehr grosse und vollkommen durchsichtige, rhomboëdrische Stücke von kohlensaurem Kalk, welche besonders zu optischen Zwecken häufig angewendet werden. Man nennt sie isländischen Kalkspath. Die zweite dimorphe Form des kohlensauren Kalks ist ein gerades Prisma mit rechtwinkeliger Basis (rhombisches Krystallsystem); die Mineralogen nennen den in dieser Weise krystallisirten kohlensauren Kalk Arragonit.

451. Viele Quellen enthalten kohlensauren Kalk in überschüssiger Kohlensäure aufgelöst. Beim Stehen an der Luft verliert dieses Wasser seine Kohlensäure und in Folge davon scheidet sich der kohlensaure Kalk ab. Es entstehen hierbei Krusten von kohlensaurem Kalk, welche mit der Zeit eine ansehnliche Ausdehnung erhalten. In der Karlsbader Sprudelquelle bilden sich derartige Ueberzüge in sehr kurzer Zeit; Gegenstände, welche man einige Tage in der Quelle untergetaucht erhält, findet man mit einer dicken Kruste von kohlensaurem Kalk überzogen. In der nämlichen Weise entstehen die kalkhaltigen Stalaktiten, welche von den Wänden vieler Höhlen herunterhängen. Das die Spalten des Gesteins durch-

dringende Wasser fällt in Tropfen von der oberen Wand der Höhle herunter, jeder Tropfen bleibt, bevor er fällt, eine Zeit lang hängen und scheidet dabei, indem er seine Kohlensäure verliert, kohlensauren Kalk ab. Derselbe Tropfen setzt an dem Boden, nachdem er gefallen ist, abermals kohlensauren Kalk ab, und da sich dies an der nämlichen Stelle fortwährend wiederholt, so entsteht ein von oben herabhängender Stalaktit von kohlensaurem Kalk, sowie ein von dem Boden aus in die Höhe wachsender, welche sich zu vereinigen streben und zuletzt eine zusammenhängende Säule bilden. Der kohlensaure Kalk in diesen Stalaktiten ist, wie man leicht beim Durchschlagen derselben sehen kann, krystallisirt.

452. In dem cararischen Marmor ist der kohlensaure Kalk auch krystallisirt, aber die einzelnen Krystalle sind klein und verwirrt. Die Lager von Kalksteinen, welche man in allen geschichteten Formationen findet, enthalten kohlensauren Kalk von sehr verschiedener Dichte.

Die Muschelschalen, die Eierschalen der Vögel bestehen fast aus reinem kohlensaurem Kalk. Auch in den Knochen der Thiere ist eine ansehnliche Menge davon enthalten.

453. Der kohlensaure Kalk verliert in der Hitze die Kohlensäure, ohne zu schmelzen. Glüht man denselben aber in einem hermetisch verschlossenen Flintenlauf, so verhindert der hohe Druck, der durch das Freiwerden eines Theils der Kohlensäure erzeugt wird, die Zersetzung eines anderen Theils, und dieser schmilzt, ohne sich zu zersetzen. Beim langsamen Erkalten nimmt dieser kohlensaure Kalk krystallinische Textur an, und gleicht alsdann vollkommen dem krystallinischen Kalkstein. Um daher den kohlensauren Kalk durch Glühen von Kohlensäure zu befreien, muss man einen Strom von Luft oder Wasserdampf, wie in den gewöhnlichen Kalköfen, über den erhitzten Kalk streichen lassen.

Der kohlensaure Kalk löst sich in reinem Wasser nicht merklich auf; das mit Kohlensäure beladene Wasser nimmt dagegen eine reichliche Menge davon auf.

Salpetersaurer Kalk: $CaO . NO_5$.

454. Den salpetersauren Kalk stellt man durch Auflösen von kohlensaurem Kalk in Salpetersäure dar: die in der Wärme concentrirte Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer krystalli-

nischen Masse. Das Salz zerfliesst an der Luft, und löst sich auch in Alkohol auf.

Phosphorsaurer Kalk.

455. Bei der Behandlung gebrannter Knochen mit Schwefelsäure bildet sich schwefelsaurer Kalk, welcher seiner geringen Löslichkeit halber sich abscheidet, und sogenannter saurer phosphorsaurer Kalk bleibt gelöst. Je nach der Menge der Schwefelsäure ändert sich jedoch das Verhältniss der Phosphorsäure zum Kalk, und durch eine hinreichende Menge von Schwefelsäure kann man der Phosphorsäure allen Kalk entziehen. Nimmt man auf 3 Thle. Knochenasche 2 Thle. concentrirte Schwefelsäure, vermischt, nach der Zersetzung, mit Wasser, und dampft die Lösung ein, so scheiden sich beim Erkalten Krystallschuppen von saurem phosphorsaurem Kalk, $(CaO \cdot 2HO) \cdot PO_5$, ab, welche zerfliesslich sind und sauer schmecken. Wir haben (76.) gesehen, dass man dieses Salz in unreinem Zustande zur Darstellung des Phosphors anwendet.

Setzt man zu der Lösung eines Kalksalzes eine Lösung von gewöhnlichem phosphorsaurem Natron, $(2NaO \cdot HO) \cdot PO_5$, so entsteht ein weisser gallertartiger, zuweilen beim Stehen krystallisirender Niederschlag von phosphorsaurem Kalk; die Krystalle besitzen die Formel $(2CaO \cdot HO) \cdot PO_5 + 4HO$.

Die Knochenasche besteht zu $^4/_5$ aus phosphorsaurem Kalk von der Formel $3CaO \cdot PO_5$, und zu $^1/_5$ aus kohlensaurem Kalk. Dieselbe Verbindung von Phosphorsäure mit Kalk erhält man auch durch Zusatz eines Kalksalzes zu einer mit Ammoniak übersättigten Lösung von Phosphorsäure.

Die beiden letzten Verbindungen der Phosphorsäure mit Kalk sind in Wasser unlöslich, werden aber von sauren Flüssigkeiten, selbst von kohlensäurehaltigem Wasser, leicht aufgenommen.

Der saure phosphorsaure Kalk, $(CaO \cdot 2HO) \cdot PO_5$, verliert beim Glühen das Wasser; er schmilzt dabei und verwandelt sich in eine beim Erkalten glasartig erstarrende Masse. Diese löst sich jetzt nicht mehr in Wasser auf; durch den Verlust von Wasser hat sich die gewöhnliche Phosphorsäure in Metaphosphorsäure umgewandelt, welche von der ersten ganz verschiedene Säure mit Kalk ein unlösliches Salz $(CaO\ PO_5)$ bildet.

Der phosphorsaure Kalk findet sich auch nicht selten

in der Natur, mit wechselnden Mengen von Fluorcalcium und Chlorcalcium in hexagonalen Krystallen, als Apatit; man kann zwei bestimmte Verbindungen und viele isomorphe Mischungen dabei unterscheiden:

$$3\,(3\,CaO\,.\,PO_5) + CaCl\;\ldots\;\text{Chlor-Apatit}$$
$$3\,(3\,CaO\,.\,PO_5) + CaFl\;\ldots\;\text{Fluor-Apatit}$$
$$\text{und } 3\,(3\,CaO\,.\,PO_5) + Ca\begin{cases} Cl\frac{1}{n} \\ Fl\frac{n-1}{n} \end{cases}\;.\;\text{Chlor-Fluor-Apatit.}$$

Künstlich lässt sich der Apatit durch Schmelzen von phosphorsaurem Kalk mit überschüssigem Chlorcalcium (oder Fluorcalcium) darstellen, wobei man das nicht in Verbindung getretene Chlorcalcium durch Waschen mit Wasser ausziehen kann.

Unterchlorigsaurer Kalk.

456. Dies ist ein durch seine vielfache Anwendung sehr wichtiges Salz, welches besonders zum Bleichen von Leinwand oder Baumwolle benutzt wird. In reinem Zustande kann man den unterchlorigsauren Kalk durch Zusatz von unterchloriger Säure zu Kalkmilch darstellen; man muss aber hierbei stets einen Ueberschuss von Kalk lassen, weil, sobald die Säure vorherscht, das unterchlorigsaure Salz in ein Gemenge von chlorsaurem Kalk und Chlorcalcium zerfällt:

$$3\,(CaO\,.\,ClO) = CaO\,.\,ClO_5 + 2\,CaCl.$$

Im ersten Augenblick färbt die Lösung des unterchlorigsauren Kalks die durch Säure geröthete Lackmustinctur blau, aber sehr bald verschwindet jede Färbung.

Das Chlor ist in der Kälte ohne Einwirkung auf Aetzkalk; leitet man aber Chlor über Kalkhydrat, so bildet sich unterchlorigsaurer Kalk und Chlorcalcium:

$$2\,CaO + 2\,Cl = CaO\,.\,ClO + CaCl.$$

Man muss hierbei stets Kalk im Ueberschuss lassen, weil sonst das überschüssige Chlor auf den schon gebildeten unterchlorigsauren Kalk zersetzend wirken würde; der unterchlorigsaure Kalk zerfällt hierbei, wie oben angegeben, in chlorsauren Kalk und Chlorcalcium. Diese Umsetzung findet besonders statt, wenn man die Temperatur bedeutend erhöht, sei es durch zu rasches Zuströmen von Chlorgas, oder durch Erwärmen von aussen. Eine concentrirte Lösung von unterchlorigsaurem Kalk entwickelt beim Kochen Sauerstoffgas.

Unter dem Namen Chlorkalk oder Bleichkalk kommt

im Handel ein Gemenge von unterchlorigsaurem Kalk, Chlorcalcium und Kalkhydrat vor, welches durch unvollständige Sättigung von Kalkhydrat mit Chlorgas in Fabriken bereitet und fast ausschliesslich zum Bleichen angewendet wird.

Durch Behandlung des Chlorkalks mit Wasser löst man den unterchlorigsauren Kalk sowie das Chlorcalcium auf, und das Kalkhydrat bleibt als aufgequollene Masse zurück, von welcher man die klare Lösung abgiessen oder abfiltriren kann.

Der unterchlorigsaure Kalk wird von den schwächsten Säuren, selbst von Kohlensäure zersetzt, und er zeigt daher an der Luft den Geruch nach unterchloriger Säure, weil die Kohlensäure der Luft fortwährend zersetzend auf ihn wirkt.

Eine wässerige Lösung von Chlor wirkt auf alle Stoffe, welche Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur aufzunehmen vermögen, oxydirend, wie wir an vielen Beispielen schon gesehen haben. In dieser Weise zerstört die wässerige Lösung des Chlors die Farben der organischen Farbstoffe, indem sie ähnlich wie das Ozon unter denselben Umständen wirkt. Das Chlor zersetzt nämlich hierbei das Wasser, verbindet sich mit dem Wasserstoff desselben und macht den Sauerstoff frei, welcher in dem Entstehungsmoment sich mit dem organischen Farbstoffe zu einer neuen ungefärbten Verbindung vereinigt. Die auf der Faser der verschiedenen Zeuge durch eine eigenthümliche Verwandtschaft gebundenen Farbstoffe, welche in dieser Verbindung in Wasser und alkalischen Laugen unlöslich sind, gehen in Folge der Oxydation in andere Verbindungen, meist von saurer Natur, über, und lassen sich hierauf durch alkalische Flüssigkeiten der Faser leicht entziehen. Es ist leicht einzusehen, dass 1 Aeq. unterchlorigsaurer Kalk bei Gegenwart einer Säure dieselbe oxydirende oder entfärbende Wirkung äussert, wie 2 Aeq. Chlor oder 2 Aeq. Sauerstoff im Entstehungsmoment. Die freie unterchlorige Säure zerfällt nämlich leicht in 1 Aeq. Sauerstoff und 1 Aeq. Chlor, welches letztere durch Zersetzung mit Wasser nochmals 1 Aeq. Sauerstoff frei macht, so dass im Ganzen 2 Aeq. Sauerstoff oxydirend wirken können. Da man aber, um 1 Aeq. unterchlorigsauren Kalk zu erhalten, 2 Aeq. Chlor auf 2 Aeq. Kalkhydrat einwirken lassen muss, so besitzt der durch Behandlung von Kalkhydrat mit Chlor erhaltene Chlorkalk das-

selbe Entfärbungsvermögen, wie das zu seiner Darstellung verwendete Chlorgas.

Will man ein Zeug entfärben, so tränkt man es zuerst mit einer verdünnten Lösung von Chlorwasserstoffsäure, lässt es hierauf durch ein Bad von Chlorkalk gehen, und behandelt es zuletzt wieder mit einer alkalischen Lauge.

Man wendet den Chlorkalk auch zur Zerstörung von Miasmen oder übel riechenden Stoffen an. Die unterchlorige Säure wird hierbei durch die Kohlensäure der Luft frei gemacht, und zerstört, wie das Chlor, die Riechstoffe. Man verfährt hierzu am zweckmässigsten in der Weise, dass man Leinwand mit einer concentrirten Lösung von Chlorkalk tränkt und diese in dem Raum aufhängt, in welchem man die Luft reinigen will.

Chlorimetrie.

457. Der käufliche Bleichkalk enthält sehr wechselnde Mengen unterchloriger Säure, weshalb es wichtig ist, den Gehalt an diesem wirksamen Bestandtheil leicht ermitteln zu können. Man kann hierzu sehr verschiedene Methoden anwenden, welche sämmtlich darin übereinkommen, dass man bestimmt, wie viel Sauerstoff eine gewisse Menge des Chlorkalks an leicht oxydirbare Stoffe abzugeben vermag. Sehr einfach gelangt man auf folgende Weise zum Ziel. Man wägt eine gewisse Menge des Chlorkalks (z. B. 5 Gramm) ab, behandelt sie mit Wasser und filtrirt die Lösung von dem Rückstand (Kalkhydrat und kohlensaurer Kalk), den man mit Wasser auswäscht. Die filtrirte Lösung wird auf ein gewisses Volum, z. B. 1000 Cubik-Centimeter, verdünnt.

Andererseits bereitet man sich eine Lösung von arseniger Säure in Chlorwasserstoffsäure von bekanntem Gehalt, indem man z. B. 2,970 Gramm arsenige Säure in Chlorwasserstoffsäure löst und hierauf soviel Wasser zusetzt, dass die Mischung 1000 Cubik-Centimeter einnimmt. Man untersucht nun, indem man die Chlorkalklösung aus einer Bürette (Fig. 129) zu 50 Cubik-Centimeter der Lösung der arsenigen Säure bringt, wie viele Cubik-Centimeter der ersteren zur Verwandlung sämmtlicher arseniger Säure in Arsensäure erforderlich sind ($AsO_3 + HO + ClO = AsO_5 + HCl$). Um diesen Punkt genau zu erkennen, färbt man die Lösung der arsenigen Säure durch etwas Indigotinctur schwach blau, welche Farbe durch die

unterchlorige Säure (oder Chlor) alsbald zerstört wird, wenn sämmtliche arsenige Säure zu Arsensäure oxydirt ist.

Man hört, sobald die blaue Färbung verschwunden ist, mit dem Zusatz von Chlorkalklösung auf, und bemerkt die Menge der hierzu verbrauchten Lösung. In obigem Beispiel enthält dieses Volum 0,1065 Gramm wirksames Chlor.

Kieselsaurer Kalk.

458. Erhitzt man ein Gemenge von Quarz und Marmor zum Weissglühen, so erhält man, je nach dem Verhältniss beider Stoffe, geschmolzene oder nur zusammengesinterte Massen, die in Wasser unlöslich sind. Der Wollastonit ist ein Mineral von der Formel $CaO \cdot SiO_2$. Zwei andere Mineralien, Datolith und Botryolith, enthalten neben Kieselsäure und Kalk auch Borsäure und Wasser.

Haloïdsalze des Calciums.

Chlorcalcium.

459. Es giebt nur eine Verbindung von Calcium mit Chlor, welche man durch Auflösen von Kalkhydrat oder kohlensaurem Kalk in Chlorwasserstoffsäure darstellt. Als Nebenproduct gewinnt man das Chlorcalcium in grosser Menge bei der Darstellung des Ammoniaks. Wir haben (116.) gesehen, dass man das Ammoniak in den Fabriken durch Erhitzen von chlorwasserstoffsaurem Ammoniak mit Kalkhydrat in eisernen Cylindern darstellt, wobei als Rückstand ein Gemenge von Chlorcalcium mit wenig überschüssigem Kalk bleibt. Man behandelt den Rückstand mit kaltem Wasser, worin das Chlorcalcium sich löst und durch Abdampfen und Erkalten der stark concentrirten Flüssigkeit in grossen wasserhaltigen rhomboëdrischen Krystallen von der Formel $CaCl + 6HO$ sich abscheidet. Diese Krystalle sind an der Luft zerfliesslich; sie erzeugen bei ihrer Lösung in Wasser eine bedeutende Kälte, noch mehr aber, wenn man sie mit Schnee oder gestossenem Eis vermischt. Wir haben gesehen (301.), dass hierbei die Temperatur bis — 45^0 C. sinken kann. Das krystallisirte Chlorcalcium schmilzt beim Erwärmen leicht in seinem Krystallwasser; er-

hitzt man es bis 200° C., so verliert es 4 Aeq. Wasser und hinterlässt eine poröse Masse, welche sehr begierig Wasser aufnimmt und daher zum Trocknen der Gase sehr geeignet ist. In höherer Temperatur verliert das Chlorcalcium sämmtliches Wasser und schmilzt endlich in der Rothglühhitze; man giesst es gewöhnlich auf eine Platte aus, zerbricht die Stücke und hebt sie in wohlverschlossenen Flaschen auf. Man wendet sie in den Laboratorien häufig, sowohl zum Trocknen der Gase an, als auch um flüchtigen Flüssigkeiten das Wasser zu entziehen.

Das wasserfreie Chlorcalcium löst sich in Wasser in sehr bedeutender Menge und unter Entwickelung von Wärme auf, weil die durch Vereinigung des Chlorcalciums mit Wasser freiwerdende Wärme grösser ist, als die bei der Auflösung des wasserhaltigen Chlorcalciums latent werdende Wärmemenge. Das Chlorcalcium löst sich auch in absolutem Alkohol auf.

Fluorcalcium.

460. Das Fluorcalcium, Ca Fl, kommt in der Natur, sowohl in farblosen oder verschiedenartig gefärbten Massen, als auch in einzelnen vollkommen ausgebildeten Krystallen — Würfeln, zuweilen mit Octaëderflächen — vor. Die Mineralogen nennen es Flussspath. Das Fluorcalcium zeigt eine eigenthümliche Lichterscheinung: erhitzt man es in gepulvertem Zustande in einem eisernen Gefäss, so leuchtet es noch lange vor der Rothglühhitze, und entwickelt ein in verschiedenen Proben entweder violettes oder grünes Licht. In Wasser ist es unlöslich, stärkere Säuren lösen es unter Zersetzung.

In den Laboratorien wendet man den Flussspath zur Darstellung der Fluorwasserstoffsäure (109.) an.

Verbindungen des Calciums mit Schwefel und Phosphor.

Schwefelcalcium.

461. Glüht man schwefelsauren Kalk in einem Strom von Wasserstoffgas, oder in Berührung mit Kohle, so verliert derselbe allen Sauerstoff und hinterlässt Schwefelcalcium, Ca S, als

eine weisse erdige Masse. Behandelt man dieses mit kochendem Wasser, so löst sich Schwefelwasserstoff-Schwefelcalcium auf während Kalkhydrat grösstentheils ungelöst zurückbleibt:

$$2\,CaS + 2\,HO = CaS\,.\,HS + CaO\,.\,HO.$$

Dieselbe Verbindung erhält man beim Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in Kalkmilch. Die Lösung desselben zeigt die Eigenschaft, die Haare in eine weiche gallertartige Masse zu verwandeln, welche leicht von der Haut abgestrichen werden kann. Das sogenannte Rhusma, welches orientalische Völker zur Entfernung von Bart- oder Kopfhaaren anwenden, ist eine salbenartige Mischung von Auripigment und Kalkhydrat, worin das Schwefelcalcium der wirksame Bestandtheil ist.

Kalkhydrat und Schwefel liefern beim Erhitzen für sich oder mit Wasser entsprechende Producte, wie Kalihydrat und Schwefel (Kalkschwefelleber) (379.). Die gelbrothe Lösung, welche man durch Kochen von Schwefel mit Kalkhydrat und Wasser erhält, wird häufig statt der entsprechenden Kalilösung zur Darstellung von Schwefelmilch angewendet. Sie enthält, bei Anwendung einer hinreichenden Menge von Schwefel, Fünffach-Schwefelcalcium, CaS_5, neben unterschwefligsaurem Kalk gelöst.

Phosphorcalcium.

462. Wir haben schon (118.) beschrieben, auf welche Weise man aus Phosphor und Kalk bei der Glühhitze Phosphorcalcium erhalten kann. Der chemicshe Vorgang hierbei geschieht nach der Gleichung: $14\,CaO + 7\,P = 5\,Ca_2P + 2(2\,CaO\,.\,PO_5)$. Es bildet sich also hierbei gleichzeitig pyrophosphorsaurer Kalk, der mit dem Phosphorcalcium gemengt bleibt. Auf Zusatz von Wasser wird letzteres in flüssigen Phosphorwasserstoff und Kalkhydrat verwandelt:

$$Ca_2P + 4\,HO = 2\,(HO\,.\,CaO) + PH_2.$$

Der flüssige Phosphorwasserstoff zerfällt indessen grossentheils in Phosphorwasserstoffgas und festen Phosphorwasserstoff, $5\,PH_2 = 3\,PH_3 + P_2H$. Vollständig geschieht diese Zersetzung bei Zusatz von Chlorwasserstoffsäure.

Kennzeichen der Kalksalze.

463. Die Kalksalze werden von Ammoniak nicht gefällt, kohlensaure Alkalien geben mit ihnen einen Niederschlag.

Setzt man Schwefelsäure oder ein schwefelsaures Salz zu einer sehr verdünnten Lösung eines Kalksalzes, so entsteht kein Niederschlag; unter denselben Verhältnissen würde in Baryt- oder Strontianlösungen ein Niederschlag gebildet werden. Die concentrirtere Lösung der Kalksalze giebt auf Zusatz von Schwefelsäure eine Fällung, welche nach einiger Zeit sich in kleine krystallinische Blättchen verwandelt, wie man unter der Lupe leicht sehen kann.

Die Kalksalze geben mit Oxalsäure oder oxalsauren Salzen einen körnigen, in Wasser fast unlöslichen Niederschlag, der sich nur schwierig in überschüssiger Säure auflöst. Man wendet diese Eigenschaft nicht nur zur Entdeckung des Kalks bei der chemischen Analyse, sondern auch zur Entfernung desselben aus Lösungen an.

Von Baryt und Strontiansalzen kann man die Kalksalze leicht dadurch unterscheiden, dass die mit Schwefelsäure versetzte und hierauf mit Ammoniak neutralisirte Lösung mit oxalsauren Salzen noch einen Niederschlag giebt. Lösliche Kalksalze färben, wenn man sie in die Weingeistflamme bringt, dieselbe gelbroth.

Magnesium.

Aequivalent: Mg = 12,0.

464. Man stellt das Magnesium *) durch Glühen des Chlormagnesiums mit Kalium oder Natrium dar. In eine Glasröhre

*) Bussy hat das Magnesium mittelst Kalium zuerst dargestellt. Bunsen hat zuerst das Magnesium auf elektrolytischem Wege gewonnen.

legt man einige Stücke von Kalium und über diese Stücke von Chlormagnesium, die man durch Kohlen erhitzt, bis sie zu schmelzen anfangen, worauf man durch gelindes Neigen der Röhre das geschmolzene Kalium damit in Berührung bringt. Die Zersetzung findet unter lebhaftem Erglühen statt; das Chlor vereinigt sich mit dem Kalium, das Magnesium wird frei und schmilzt zu kleinen Kugeln zusammen. Nach dem Erkalten behandelt man die Masse mit möglichst kaltem Wasser, wobei das Chlorkalium und das unzersetzte Chlormagnesium sich lösen und das Magnesium zurückbleibt.

In grösserer Menge erhält man es nach folgendem Verfahren. Man vermischt Chlormagnesium mit Chlornatrium und etwas Flussspath, pulvert und setzt in Stücke geschnittenes Natrium zu; das Gemenge trägt man nach und nach in einen glühenden irdenen Tiegel ein, erhitzt zuletzt stärker und rührt die Masse um. Nach dem Erkalten zerschlägt man den Tiegel und wäscht die Magnesiumstücke mit Wasser ab.

In grösseren Stücken erhält man das Magnesium, wenn man in einem Porcellantiegel Chlormagnesium zum Schmelzen erhitzt, und einen kräftigen galvanischen Strom einleitet. Zur Darstellung des Magnesiums auf elektrolytischem Wege erhitzt man Chlormagnesium in einem Porcellantiegel, der durch ein eingesetztes Stück Porcellan oben in zwei Theile getheilt ist, zum Schmelzen (Fig. 135), und bringt in beide Abtheilungen die aus Gaskohle gefeilten Polenden einer starken Volta'schen Säule. Man giebt dem negativen Pol zweckmässig die in Fig. 136 dargestellte Form, weil an den Einschnitten das abgeschiedene Magnesium leicht sich befestigt und am Aufsteigen an die Oberfläche gehindert ist. Der Tiegel wird während des Versuchs mit dem Deckel geschlossen, in welchen die als Pole dienenden Kohlenstücke eingepasst sind.

Fig. 135.

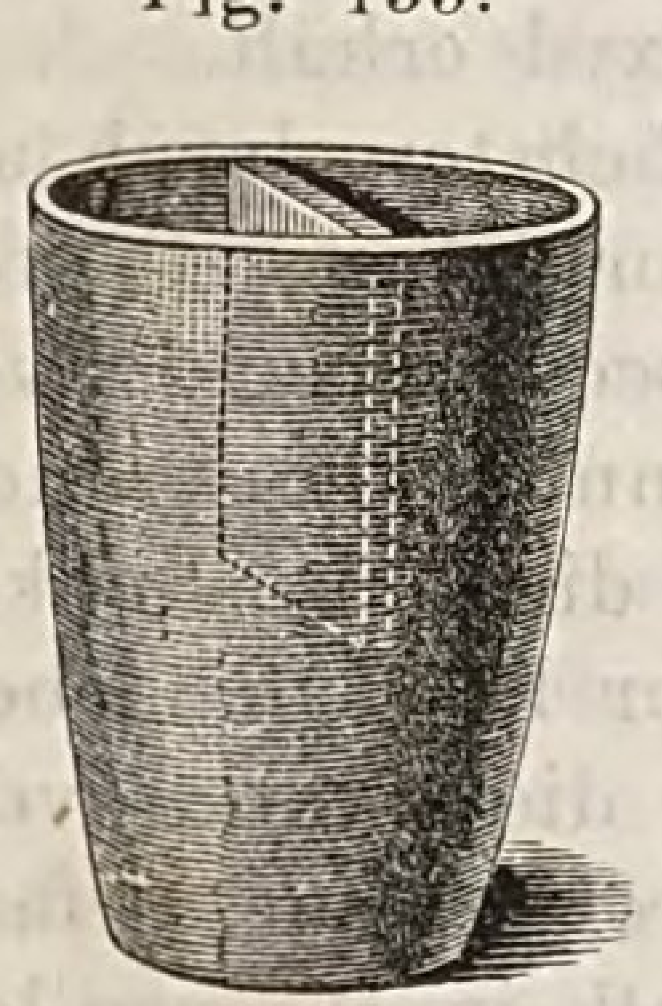
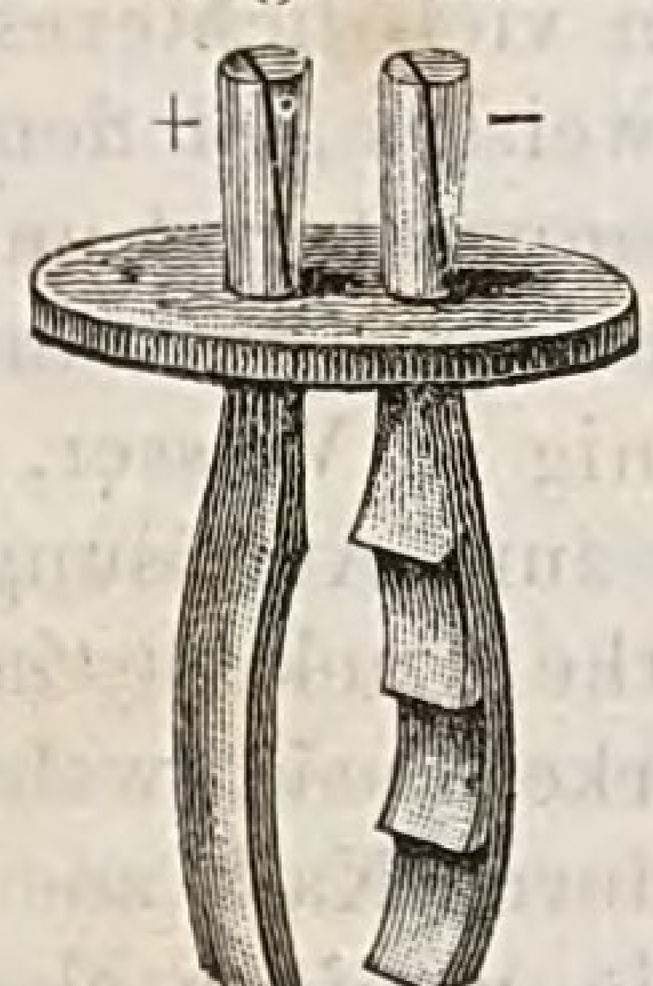


Fig. 136.



Das Magnesium besitzt die Farbe und den Glanz des Silbers, es lässt sich hämmern und feilen. Sein specif. Gewicht ist 1,743 bei 5° C. Es schmilzt bei der Rothglühhitze und verflüchtigt sich in stärkerer Hitze. An der Luft oxydirt es sich

weniger leicht als die vorhergehenden Metalle, und zersetzt kaltes Wasser nicht merklich; über 30° C. fängt es an aus Wasser Wasserstoff zu entwickeln, bei 100° C. ist diese Zersetzung sehr lebhaft. In der Rothglühhitze verbrennt es im Sauerstoffgas oder in der Luft unter lebhafter Lichtentwickelung; auch im Chlorgas erglüht es.

Verbindung des Magnesiums mit Sauerstoff.

465. Man kennt nur eine Verbindung des Magnesiums mit Sauerstoff, MgO, welche man Magnesia (Bittererde) nennt.

Man stellt die Magnesia durch Glühen von basisch kohlensaurer Magnesia, der *Magnesia alba* der Apotheker, dar. Da die kohlensaure Magnesia ein sehr leichtes und lockeres Pulver ist, so zeigt auch die daraus bereitete Magnesia diese Eigenschaft; um ein nur kleines Gewicht davon zu haben, muss man daher ein schon bedeutendes Volum nehmen. Diese Eigenschaft ist bei manchen Operationen, besonders solchen auf trocknem Weg, bei welchen man nur Gefässe von geringer Ausdehnung anwenden kann, sehr hindernd; für diese Fälle stellt man die Magnesia durch Glühen aus salpetersaurer Magnesia dar, wodurch man ein viel dichteres Oxyd erhält.

Die Magnesia ist ein weisses, in den höchsten durch unsere Oefen erreichbaren Temperaturen unschmelzbares Pulver. Stark geglüht, ist sie dichter und hat ein specif. Gewicht von 3,644. Sie löst sich nur wenig in Wasser, denn 1 Thl. braucht etwa 50,000 Thle. Wasser zur Auflösung; diese Löslichkeit reicht aber aus, um die rothe Lackmustinctur blau zu färben. Die Magnesia ist eine starke Basis, welche die Säuren vollkommen sättigt; sie wird durch Kalk aus ihren Salzen gefällt, hauptsächlich wohl, weil sie weniger als Kalk in Wasser löslich ist.

Die wasserfreie Magnesia erhitzt sich nicht merklich mit Wasser, aber sie verbindet sich allmälig damit zu Magnesiahydrat, MgO . HO, welches in der Wärme leicht wieder in Magnesia übergeführt werden kann. Dasselbe Hydrat fällt auf Zusatz von Kalilauge aus der Lösung der Magnesiasalze nieder.

Die Magnesia ist ein bei Vergiftungen mit arseniger Säure

sehr wirksames Gegenmittel; sie verbindet sich mit der arsenigen Säure zu einer unlöslichen Verbindung, welche weiter keine giftige Wirkung äussert. Man wendet hierbei zweckmässig schwach geglühte Magnesia an, oder besser noch Magnesiahydrat; sie lässt sich hierzu nicht durch kohlensaure Magnesia ersetzen.

Magnesiasalze.

Schwefelsaure Magnesia.

466. Die schwefelsaure Magnesia kommt in mehreren Mineralwassern, namentlich denen von Epsom in England, Sedlitz, Seidschütz und Püllna in Böhmen vor, welche in Folge ihres Gehalts an schwefelsaurer Magnesia abführend wirken.

Man kann die schwefelsaure Magnesia, gewöhnlich Bittersalz genannt, durch Behandlung der natürlich vorkommenden kohlensauren Magnesia oder sehr magnesiareicher Kalksteine, z. B. Dolomit, mit Schwefelsäure darstellen, wobei sich sehr schwer löslicher schwefelsaurer Kalk und leicht lösliche schwefelsaure Magnesia bilden. Die schwefelsaure Magnesia krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur in Prismen des rhombischen Krystallsystems, welche nach der Formel $MgO \,.\, SO_3 + 7\,HO$ zusammengesetzt sind. Die Krystalle verlieren beim Erhitzen auf 150^0 C. 6 Aeq. Krystallwasser; das letzte Aequivalent Wasser wird schwierig bei 210^0 C., schnell beim Glühen ausgetrieben.

In den Mutterlaugen vieler Salzsoolen ist ferner häufig eine beträchtliche Menge von schwefelsaurer Magnesia enthalten, so dass diese leicht und zu wohlfeilem Preise alles in der Medicin angewendete Bittersalz liefern können.

Die schwefelsaure Magnesia bildet mit schwefelsaurem Kali oder Ammoniumoxyd, weniger leicht mit schwefelsaurem Natron, Doppelsalze, welche 6 Aeq. Krystallwasser enthalten, z. B. $KO \,.\, SO_3 + MgO \,.\, SO_3 + 6\,HO$. Diese monoklinometrisch krystallisirten Salze verlieren bei 150^0C. leicht sämmtliches Wasser; man kann daher annehmen, dass das in den Bittersalzkrystallen enthaltene siebente Aequivalent Wasser, welches stärker gebunden ist, in diesen Doppelsalzen nicht vorhanden,

sondern durch schwefelsaures Kali oder Ammoniumoxyd ersetzt ist, weshalb man dasselbe Halhydratwasser genannt hat.

Das schwefelsaure Magnesia-Kali krystallisirt aus der Mutterlauge des Meerwassers und einzelner Salzsoolen.

Kohlensaure Magnesia.

467. Die kohlensaure Magnesia kommt in der Natur am häufigsten in compacten Massen, zuweilen auch (als Magnesit) in Rhomboëdern krystallisirt vor; sie findet sich ferner mit kohlensaurem Kalk zusammen, da sie mit demselben isomorph ist; fast alle Kalksteine enthalten eine gewisse Menge von Magnesia. Der Dolomit der Mineralogen, welcher in verschiedenen Gegenden, namentlich in den Alpen, in ausgedehnten Schichten vorkommt, ist ein nach der Formel $CaO \,.\, CO_2 + MgO \,.\, CO_2$ zusammengesetztes Doppelsalz.

Eine Auflösung von kohlensaurem Kali bringt in der Lösung der Magnesiasalze einen weissen gallertartigen Niederschlag hervor, welcher ausser Magnesia und Kohlensäure auch Wasser enthält, und zwar in dem Verhältniss, dass er als eine Verbindung von kohlensaurer Magnesia mit Magnesiahydrat betrachtet werden kann. Das Verhältniss, in welchem diese beiden Verbindungen vereinigt sind, wechselt sehr nach der Menge des angewendeten kohlensauren Alkalis, dem Zustande der Concentration und der Temperatur der Lösungen. Man stellt diese Verbindung im Grossen dar und nennt sie in den Apotheken *Magnesia alba*. Sie enthält gewöhnlich auf $5\,MgO\ 4\,CO_2$. Sie wird so locker als möglich zu erhalten gesucht, was am besten durch Vermischen verdünnter und warmer Lösungen von schwefelsaurer Magnesia und kohlensaurem Natron gelingt. Man filtrirt die Flüssigkeit durch rechtwinkelige hölzerne Kasten, welche mit Leinwand ausgekleidet sind, wodurch der Niederschlag zurückgehalten wird; der Rückstand wird abgewaschen, getrocknet und in viereckigen sehr lockeren Stücken in den Handel gebracht.

Doppelsalze von kohlensaurer Magnesia mit kohlensaurem Kali, Natron oder Ammoniak werden durch Digestion von *Magnesia alba* mit sauren kohlensauren Alkalien erhalten.

Phosphorsaure Magnesia.

468. Durch Auflösen von kohlensaurer Magnesia in Phosphorsäure erhält man beim Verdunsten Krystalle von gewöhnlich phosphorsaurer Magnesia, $(2\,MgO \,.\, HO) \,.\, PO_5 + 14\,HO$,

welche in etwa 320 Theilen kalten Wasser löslich sind. Dieselbe Verbindung fällt beim Vermischen der concentrirten Lösung von phosphorsaurem Natron und schwefelsaurer Magnesia nieder. Die Phosphorsäure bildet mit Magnesia und Ammoniak ein sehr schwerlösliches Doppelsalz, das man durch Vermischen einer Magnesialösung mit phosphorsaurem Ammoniak als weissen Niederschlag erhält, der in Wasser nur wenig löslich, in verdünntem Ammoniak aber ganz unlöslich ist. Die Formel desselben ist: $(NH_4O \, . \, 2MgO) \, . \, PO_5 + 12HO$. Die 3 Aeq. Wasser der gewöhnlichen Phosphorsäure sind darin durch 2 Aeq. Magnesia und 1 Aeq. Ammoniumoxyd ersetzt. Dieses Doppelsalz ist besonders dadurch wichtig, dass man in dieser Form die Magnesia sowohl, als auch die Phosphorsäure, bei der chemischen Analyse aus Flüssigkeiten abscheidet. Die Magnesialösungen werden mit Salmiak und Ammoniak versetzt, wodurch kein Niederschlag entsteht (472.), und hierauf das phosphorsaure Salz zugefügt; nach einiger Zeit hat sich der Niederschlag vollständig abgeschieden; man wäscht ihn mit Wasser aus, das mit Ammoniak versetzt wurde. Dasselbe Doppelsalz kommt zuweilen in dem Thierkörper vor, und manche Darmsteine und Harnsteine bestehen daraus.

Ein entsprechend zusammengesetztes Doppelsalz bildet die Arsensäure mit Magnesia und Ammoniak, $(NH_4O \, . \, 2MgO) AsO_5 + 12HO$, welches ebenso schwer löslich ist.

Borsaure Magnesia.

469. Beim Kochen der gemengten Lösungen von schwefelsaurer Magnesia und Borax entsteht ein Niederschlag $(3 MgO \, . \, BoO_3 + 9HO)$, der beim Erkalten der Flüssigkeit sich wieder auflöst. Bei längerem Stehenlassen in der Kälte scheiden sich häufig harte Krystallnadeln $MgO \, . \, BoO_3 + 8HO$ ab. Der Boracit, ein in Würfeln und davon abgeleiteten Formen krystallisirtes Mineral, ist nach der Formel $2 (3 MgO \, . \, 4BO_3) + MgCl$ zusammengesetzt.

Kieselsaure Magnesia.

470. In der Natur kommt kieselsaure Magnesia, hauptsächlich in Verbindung mit Wasser, zuweilen in ganzen Lagern vor.

Der Meerschaum, Speckstein, Talk und Serpentin bestehen wesentlich aus Kieselsäure, Magnesia und Wasser. Der Gehalt an Wasser wechselt indessen häufig in diesen

Mineralien, deren Zusammensetzung sich durch folgende Formeln darstellen lässt:

Meerschaum . . $2\,MgO\,.\,3\,SiO_2 + x\,aq.$ (2 bis 4 Aeq. Wasser)
Talk . . . }
Speckstein } . . $4\,MgO\,.\,5\,SiO_2 + x\,aq.$
Serpentin . . . $3\,MgO\,.\,2\,SiO_2 + 2\,aq.$

Viele Mineralien, wie Augit (Pyroxen), Hornblende, Asbest, Olivin u. a., enthalten neben kieselsaurer Magnesia noch kieselsauren Kalk und mehr oder weniger Eisenoxydul, oft auch Thonerde und Eisenoxyd. Im Falle Thonerde und Eisenoxyd nicht vorhanden sind, lässt sich die Zusammensetzung derselben durch folgende Formeln*) darstellen:

Augit, Hornblende und Asbest . . . $n(CaO\,.\,SiO_2) + m(MgO\,.\,SiO_2)$

$$= \left.\begin{matrix} n\,CaO \\ m\,MgO \end{matrix}\right\} (n + m)\,SiO_2$$

Olivin $n(2MgO\,.\,SiO_2) + m(2FeO\,.\,SiO_2)$

$$= \left.\begin{matrix} n\,2\,MgO \\ m\,2\,FeO \end{matrix}\right\} (n + m)\,SiO_2$$

In dem Augit, der Hornblende und dem Asbest ist ferner ein Theil der alkalischen Erden häufig durch Eisenoxydul vertreten.

Haloïdsalze des Magnesiums.

Chlormagnesium.

471. Durch Behandlung von kohlensaurer Magnesia mit Chlorwasserstoffsäure erhält man Chlormagnesium in Lösung, aus welcher man durch starkes Abdampfen und Erkalten Krystalle von wasserhaltigem Chlormagnesium, $MgCl + 6HO$, erhält. Dampft man dagegen zur Trockne ab, so entweicht Chlorwasserstoffsäure, und man erhält einen Rückstand von Magnesia. Hinsichtlich dieser Zersetzung nähert sich die Magnesia den eigentlichen Erden, bei welchen sie gleichfalls stattfindet. Will man trocknes Chlormagnesium darstellen, so versetzt man die Lösung von Chlormagnesium mit Salmiak, dampft zur Trockne und erhitzt den Rückstand, eine Verbindung von Chlormagne-

*) n und m bezeichnen darin beliebige, sehr wechselnde Zahlen.

sium mit Chlorammonium, im Platintiegel über der Spirituslampe zum Rothglühen. Durch die Vereinigung mit Salmiak hat das Chlormagnesium so viel Beständigkeit erlangt, dass es sich von Wasser befreien lässt, ohne zuvor durch dieses in Chlorwasserstoffsäure und Magnesia zersetzt zu werden. Das trockne Doppelsalz wird beim Glühen zerlegt, indem der Salmiak sich verflüchtigt, und das Chlormagnesium hinterbleibt als geschmolzene Masse, welche beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Wir haben (464.) gesehen, dass das Chlormagnesium zur Darstellung des metallischen Magnesiums verwendet wird.

Kennzeichen der Magnesiasalze.

472. Die Magnesiasalze geben mit den kohlensauren Alkalien einen weissen, gallertartigen Niederschlag.

Giesst man zu der Lösung eines Magnesiasalzes, welche weder überschüssige Säure, noch Ammoniaksalze enthält, wässeriges Ammoniak, so entsteht ein weisser Niederschlag. Baryt-, Strontian- und Kalksalze geben unter denselben Umständen keine Fällung. Enthält aber die Magnesialösung eine hinlängliche Menge irgend eines Ammoniaksalzes, so wird die Lösung durch Ammoniak nicht getrübt, weil das Magnesiasalz mit Ammoniaksalzen ein durch Ammoniak nicht zersetzbares Doppelsalz bildet. Auch durch kohlensaures Ammoniak wird in dieser Lösung kein Niederschlag hervorgebracht. (Unterschied von Baryt, Strontian, Kalk.) Auch wenn die Lösung einen grossen Ueberschuss von Säure enthält, entsteht kein Niederschlag, weil das zuerst zugefügte Ammoniak in diesem Falle eine hinreichende Menge von Ammoniaksalz liefert, um das durch Ammoniak nicht zersetzbare Doppelsalz mit dem Magnesiasalz zu bilden. In ähnlicher Weise entsteht auch in der Lösung neutraler Magnesiasalze, auf Zusatz von Ammoniak, dieselbe Doppelverbindung; indem ein Theil der Magnesia abgeschieden und gefällt wird, tritt Ammoniak an die Stelle desselben, und das gebildete Ammoniaksalz verhindert die Fällung eines entsprechenden Theils der Magnesia, so dass nur ein Theil derselben durch Ammoniak niedergeschlagen wird.

Die Magnesiasalze geben mit Kalkwasser einen Niederschlag.

Sie erzeugen mit den schwefelsauren oder oxalsauren Al-

kalien keinen Niederschlag und lassen sich hierdurch leicht von den Kalk-, Baryt- und Strontiansalzen unterscheiden.

Glas.

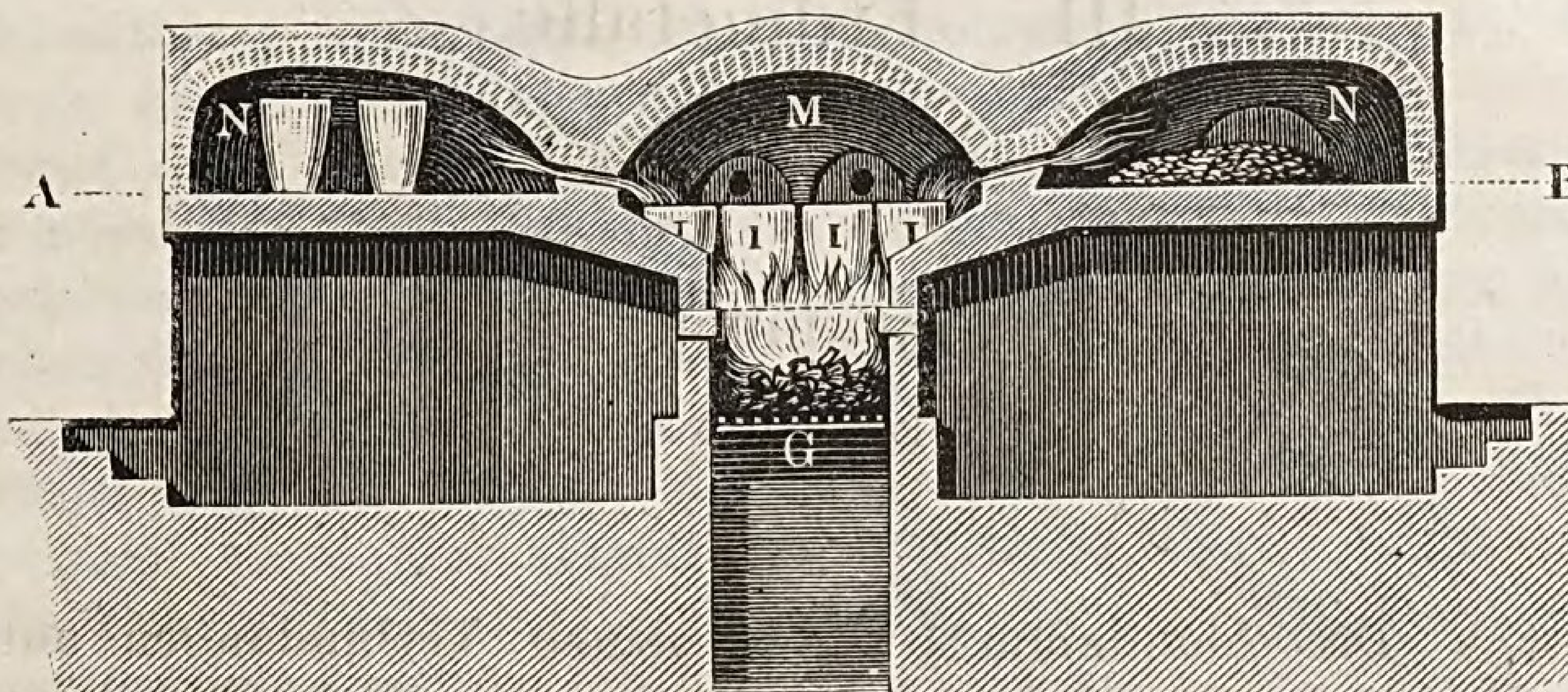
473. Die harten, durchsichtigen Stoffe von muschligem Bruch, welche in der Glühhitze schmelzen, führen im Allgemeinen den Namen Glas. Das gewöhnliche Glas besteht wesentlich aus kieselsauren Alkalien (Kali, Natron), mit kieselsauren Erdalkalien (Kalk, Magnesia) in sehr wechselnden Verhältnissen verbunden. Manche Gläser enthalten noch andere Metalloxyde; das Krystallglas z. B. enthält auch kieselsaures Bleioxyd.

Das Glas wird durch Zusammenschmelzen von Kieselsäure (Quarz, Sand), Alkalien (Pottasche, Soda) und Erdalkalien (Marmor, Kreide, Kalkstein) dargestellt; soll es noch andere Metalloxyde enthalten, so setzt man sie zu. In der Glühhitze findet die Verbindung statt, und es entsteht eine farblose, flüssige Masse, welche beim Erkalten alle Grade von Weichheit durchläuft, so dass sie sich giessen, oder halberstarrt in jede beliebige Form (z. B. durch Blasen) bringen lässt. Beim Erkalten behält das Glas seine Gestalt und Durchsichtigkeit, wird weder von Alkalien noch von Säuren angegriffen und eignet sich daher zu vielen Anwendungen. Die Farbe des Glases rührt stets von schweren Metalloxyden her, welche (z. B. Eisen) oft als Verunreinigungen in den angewendeten Materialien enthalten waren. Es ist nicht einerlei, welches Alkali und wie viel davon in den Gläsern enthalten ist; Kaliglas ist unter sonst gleichen Umständen weniger gefärbt, härter und schwerer schmelzbar als Natronglas. Je mehr Alkalien ein Glas enthält, um so leichter schmilzt es, und um so mehr wird es von Alkalien und Säuren angegriffen. Ebenso ist das Verhältniss von Kieselsäure und Kalk von Einfluss, obwohl man Mischungen davon fast in jedem Verhältniss zu Glas schmelzen kann.

Die zur Fabrikation des Glases bestimmten Materialien werden innig gemischt, gewöhnlich erst einige Zeit einer so starken Wärme ausgesetzt, dass sie zusammensintern (gefrittet), und erst hierauf in den zum Schmelzen bestimmten Glashäfen erhitzt. Fig. 137 giebt den Durchschnitt eines Glasofens und Fig. 138 den Grundriss desselben nach der Linie *AB*. Man sieht, wie die

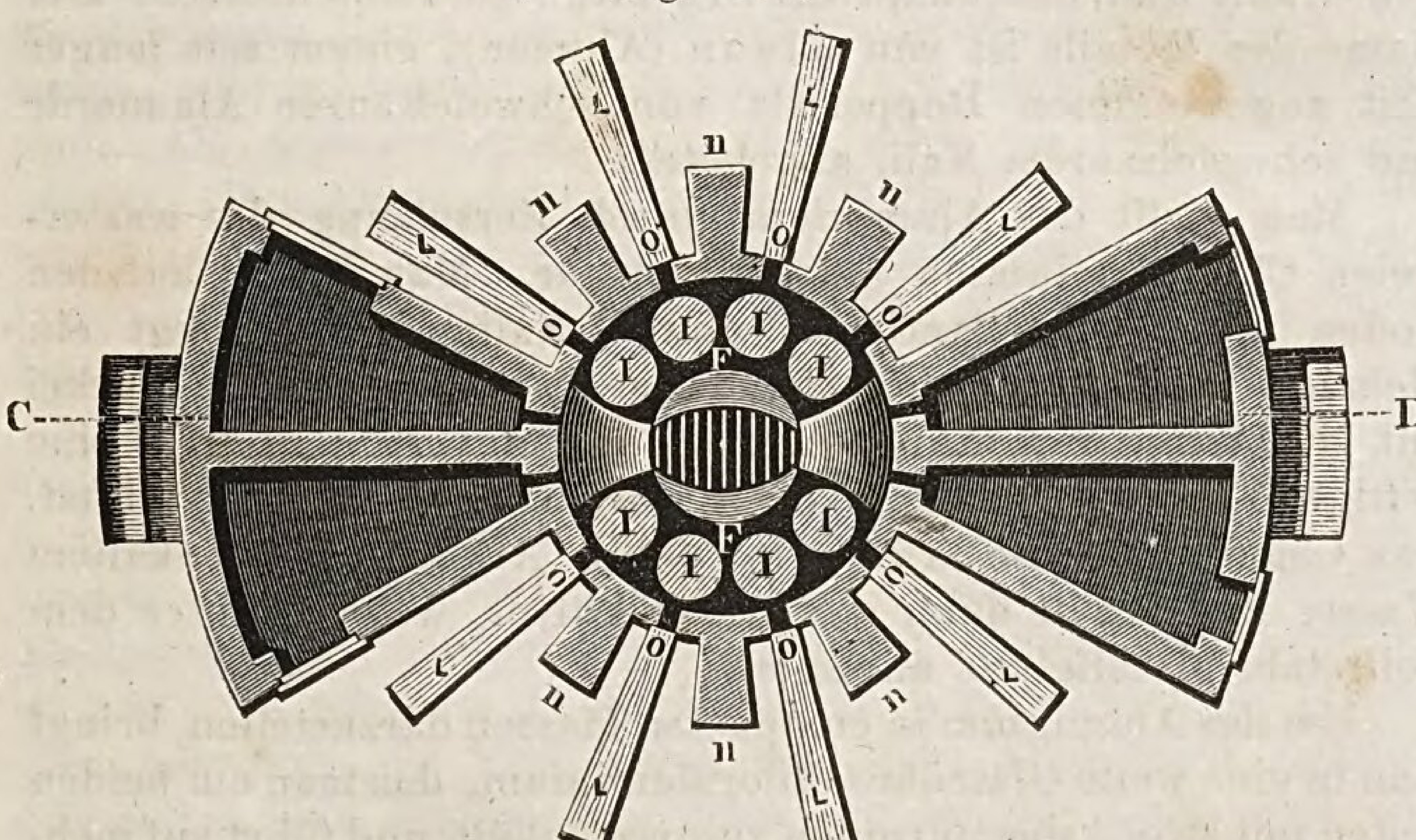
Flamme des auf dem Rost *G* verbrennenden Brennmaterials die acht Glashäfen *I* in dem Gewölbe *M* umspült, hierauf in die seitlichen Räume *NN* tritt, worin das Fritten und Trocknen der Ma-

Fig. 137.



terialien vorgenommen wird, und zuletzt durch Seitenöffnungen entweicht. Die in den Glashäfen glühend geschmolzene Masse

Fig. 138.



wird durch die Oeffnungen *o* des Ofens, welche durch die Schirmwände *n* getrennt sind, herausgenommen, und von dem auf der hölzernen Brücke *L* stehenden Arbeiter durch einfache Manipulationen in die geeigneten Formen gebracht.

III. Erdmetalle.

Aluminium.

Aequivalent: Al = 13,6.

474. Das Aluminium*) ist in seinen Verbindungen auf der Oberfläche der Erde sehr verbreitet; in Verbindung mit Sauerstoff, Kieselsäure und Wasser bildet es den Thon, und die kieselsaure Alaunerde ist ein wesentlicher Bestandtheil zahlreicher Mineralien, z. B. des Feldspaths und Glimmers, welche den Granit und überhaupt die Urgebirge zusammensetzen. Der Name des Metalls ist von Alaun (Alumen), einem seit langer Zeit angewendeten Doppelsalz von schwefelsaurer Alaunerde und schwefelsaurem Kali, abgeleitet.

Man stellt das Aluminium durch Zersetzung des wasserfreien Chloraluminiums mit Kalium dar. Man bringt auf den Boden eines Porcellantiegels einige Kaliumkugeln, legt ein gleiches Volum Chloraluminium darüber, bindet den Deckel mit Draht fest und erhitzt anfangs gelinde; es tritt bald eine heftige Feuerentwickelung ein, worauf man stärker erhitzt. Das Chlorkalium entfernt man durch Auslaugen mit kaltem Wasser und erhält dann ein graues Pulver, welches unter dem Polirstahl Metallglanz annimmt.

Um das Aluminium in compacten Massen darzustellen, bringt man in eine weite Glasröhre Chloraluminium, das man auf beiden Seiten mit zwei Asbestpfropfen zusammenhält, und führt auf mehreren Porcellanschiffchen trocknes Natrium in die Röhre, durch welche man einen Strom von trocknem Wasserstoffgas leitet. Man erhitzt das Natrium zum Schmelzen und leitet die durch Erhitzen des Chloraluminiums entwickelten Dämpfe darüber,

*) Das Aluminium wurde zuerst von Wöhler dargestellt.

wobei die Zersetzung unter heftigem Erglühen erfolgt. Nach beendigter Zersetzung nimmt man die Porcellanschiffchen aus der Röhre, bringt sie in eine Porcellanröhre und erhitzt sie darin zum starken Rothglühen, während trocknes Wasserstoffgas durchgeleitet wird. Hierbei verflüchtigt sich unzersetztes Chloraluminium zugleich mit Chlornatrium, und das metallische Aluminium hinterbleibt als geschmolzener Metallregulus, den man durch Abwaschen mit Wasser von Chlornatrium befreit. Statt des Chloraluminiums wendet man noch zweckmässiger Fluoraluminium, oder das Mineral Kryolith (483.) (Fluoraluminium-Natrium) an. Man mischt dasselbe mit seinem gleichen Gewicht Chlornatrium und füllt diese Masse in abwechselnden Schichten mit Scheiben von Natrium in einen Thontiegel ein, den man im Windofen rasch zum heftigen Glühen bringt. Beim Zerschlagen des erkalteten Tiegels findet man das Aluminium in der Regel in einem einzigen Regulus zusammengeschmolzen.

Man kann auch das Aluminium mittelst des galvanischen Stroms auf dieselbe Weise wie das Magnesium darstellen (464.). Da das Chloraluminium für sich leicht flüchtig ist, so schmilzt man es mit Chlornatrium zusammen und leitet in die glühend geschmolzene Masse den galvanischen Strom, wobei beide Polenden, oder wenigstens das positive, aus Gaskohle angefertigt sind. Als negativen Pol kann man auch ein Platinblech benutzen. Das Aluminium scheidet sich in Form kleiner Metallkugeln aus, die man durch Umschmelzen unter einer Decke von Chloraluminium-Natrium zu einer zusammenhängenden Masse vereinigt.

Das Aluminium ist ein weisses Metall von etwas bläulichem Schein, wenn man es mit Silber vergleicht, es ist äusserst dehnbar und lässt sich in sehr dünne Platten schlagen oder feine Drähte ziehen; es lässt sich feilen. Beim Erstarren aus dem geschmolzenen Zustand krystallisirt es. Sein specif. Gewicht ist 2,56. Es schmilzt in der Rothglühhitze, leichter als Silber, aber schwerer als Zink. Das compacte Aluminium oxydirt sich selbst beim Glühen nur schwierig an der Luft, weil das oberflächlich zuerst gebildete Oxyd die inneren Theile vor der Berührung mit Sauerstoff schützt. Sehr dünne Blättchen von Aluminium verbrennen dagegen beim Erhitzen an der Luft unter lebhafter Feuererscheinung. Mit Kohlenstoff und Kiesel bildet es, ähnlich wie das Eisen, graue, brüchige, leicht krystallisirbare Verbindungen.

Das pulverförmige Aluminium, wie man es durch Zersetzung von Chloraluminium mit Kalium oder Natrium erhält, zersetzt das Wasser nicht bei gewöhnlicher Temperatur, aber langsam bei der Kochhitze. Das compacte Aluminium wird selbst in der Rothglühhitze von Wasserdampf nur allmälig oxydirt. Von verdünnten Säuren wird es nur wenig angegriffen, ausgenommen von Chlorwasserstoffsäure, die das Metall leicht unter Entwickelung von Wasserstoffgas auflöst. Kalte Salpetersäure ist ohne bemerkliche Wirkung auf das Metall, kochende löst es langsam auf; beim Erwärmen mit Kalilauge löst es sich gleichfalls unter Entwickelung von Wasserstoff, was daher rührt, dass das Aluminiumoxyd mit den Basen Verbindungen einzugehen vermag.

Verbindung des Aluminiums mit Sauerstoff.

475. Es giebt nur eine Verbindung des Aluminiums mit Sauerstoff: die Alaunerde, Al_2O_3, auch Thonerde genannt. Um sie darzustellen, fällt man eine Alaunlösung mit überschüssigem kohlensaurem Ammoniak, wäscht den weissen gallertartigen Niederschlag mit kochendem Wasser gut aus, trocknet und glüht ihn; er verliert hierbei das Wasser und hinterlässt reine Alaunerde. Noch einfacher erhält man Thonerde durch Glühen von Ammoniakalaun; man muss hierbei aber eine möglichst starke Hitze anwenden, trotzdem enthält der Rückstand oft noch etwas Schwefelsäure. Die Alaunerde ist ein weisses in Wasser unlösliches Pulver. Ist sie nicht bis zum Rothglühen erhitzt worden, so löst sie sich leicht in den Lösungen von Kali, Natron, Baryt oder Strontian auf, und in geringer Menge sogar in concentrirtem Ammoniak. Die Alaunerde spielt in diesem Falle wahrhaft die Rolle einer Säure, und mehrere dieser Verbindungen lassen sich in Krystallen darstellen. Der in regulären Octaëdern krystallisirte Spinell ist ein Mineral von der Zusammensetzung $MgO . Al_2O_3$. Die Alaunerde löst sich auch in Säuren auf und bildet Salze, welche sämmtlich saure Reaction besitzen. Die geglühte Alaunerde löst sich in wässerigen Alkalien oder Säuren nur schwierig auf; erhitzt

man sie aber mit den Alkalien zum Rothglühen, so vereinigt sie sich damit in allen Fällen.

Die Alaunerde kommt in der Natur in hexagonalen Formen krystallisirt vor und bildet, wenn sie schön gefärbt ist, sehr kostbare Edelsteine, welche, je nach ihrer Farbe, verschiedene Namen erhalten. Die natürlich vorkommende, blau gefärbte Thonerde heisst Sapphir, die roth gefärbte Rubin. Die Farben rühren von geringen Mengen beigemengter Metalloxyde her. Die undurchsichtige natürliche Thonerde hat den Namen Korund erhalten; sie ist nach dem Diamant (und Bor) der härteste aller bekannten Stoffe, und man wendet sie daher zum Poliren des Glases und der Edelsteine an. Der hierzu benutzte Korund führt den Namen Smirgel.

Die Alaunerde hat ein ziemlich hohes specif. Gewicht, nämlich 3,9.

Die Alaunerde ist bei der in unseren Oefen erreichbaren Hitze unschmelzbar; im Knallgasgebläse schmilzt sie dagegen zu einer farblosen und durchsichtigen Kugel, welche beim Erkalten häufig krystallinische Textur annimmt. Um diese künstlich geschmolzene Alaunerde darzustellen, braucht man nur gewöhnlichen Kalialaun im Knallgasgebläse zu erhitzen, nachdem er vorher in der Wärme entwässert wurde. Die schwefelsaure Alaunerde wird zersetzt, und das schwefelsaure Kali verflüchtigt sich sogar in dieser hohen Temperatur, so dass nur Alaunerde zurückbleibt, welche, wenn die Hitze hoch genug ist, schmilzt. Setzt man dem Alaun ein wenig chromsaures Kali zu, so färbt sich die geschmolzene Thonerde roth und gleicht alsdann dem natürlichen Rubin vollkommen.

Die durch überschüssiges Ammoniak aus einer Alaunlösung gefällte Alaunerde ist ein Hydrat; es ist eine gallertartige Masse und löst sich leicht in Säuren und alkalischen Flüssigkeiten auf. Die Alaunerde vereinigt sich aber nicht mit schwachen Säuren, wie Kohlensäure; das Hydrat verliert das Wasser nicht im leeren Raum, auch nicht bei 100° C.; man muss es zum Glühen erhitzen, um das Wasser vollständig auszutreiben. Die geglühte Alaunerde verbindet sich nicht mehr mit Wasser, ist aber sehr hygroskopisch. In der Natur findet man einige Hydrate der Alaunerde krystallisirt; die Mineralogen nennen sie: Diaspor, $HO . Al_2O_3$, und Hydrargyllit, $3HO . Al_2O_3$.

Alaunerdesalze.

Schwefelsaure Alaunerde.

476. Die neutrale schwefelsaure Alaunerde wird seit einiger Zeit im Grossen bereitet, weil man sie statt des Alauns in den Färbereien anwendet. Man stellt sie durch Behandlung von Thon mit concentrirter Schwefelsäure dar, und wählt dazu einen möglichst eisenfreien Thon, z. B. Kaolin. Die schwefelsaure Alaunerde ist in ihrem doppelten Gewicht Wasser löslich, und eine in der Wärme gesättigte Lösung scheidet beim Erkalten krystallinische Blättchen aus, welche nach der Formel $Al_2O_3 . 3SO_3 + 18HO$ zusammengesetzt sind. Dasselbe Salz findet sich in der Natur und wird von den Mineralogen Haarsalz genannt.

477. Die schwefelsaure Alaunerde ist in ihren Doppelsalzen mit den schwefelsauren Alkalien von besonderer Wichtigkeit. Diese Doppelsalze führen im Allgemeinen den Namen Alaun, womit man aber gewöhnlich das Doppelsalz von schwefelsaurer Alaunerde und schwefelsaurem Kali bezeichnet.

Diese Doppelsalze lassen sich leicht durch Vermischen der Auflösungen der beiden schwefelsauren Salze darstellen, indem beim Verdampfen der Flüssigkeit das Doppelsalz krystallisirt. Der Kali- und Ammoniak-Alaun sind in der Kälte wenig löslich und krystallisiren leicht, der Natron-Alaun ist im Gegentheil sehr leicht löslich.

Diese drei Alaune krystallisiren im regelmässigen System, und zwar gewöhnlich in Octaëdern, Würfeln, oder Combinationen der beiden Formen, in welchen bald der Würfel, bald das Octaëder vorherrschend ist. Sie besitzen alle entsprechende Zusammensetzung:

Kali-Alaun $KO . SO_3 + Al_2O_3 . 3SO_3 + 24HO$;
Natron-Alaun . . . $NaO . SO_3 + Al_2O_3 . 3SO_3 + 24HO$;
Ammoniak-Alaun . $NH_4O . SO_3 + Al_2O_3 . 3SO_3 + 24HO$.

Die mit der Alaunerde isomorphen basischen Oxyde bilden sämmtlich mit schwefelsaurem Kali, Natron oder Ammoniak ganz ähnliche Doppelsalze, auf welche man auch noch den Namen Alaun übertragen hat; auch diese Alaune krystallisiren in Würfeln oder Octaëdern und sie besitzen dieselben For-

meln, wie die gewöhnlichen Alaune, wenn man in denselben Al_2O_3 durch ein anderes Sesquioxyd, z. B. Eisenoxyd, Fe_2O_3, ersetzt. Das schwefelsaure Eisenoxyd, $Fe_2O_3 . 3SO_3$, giebt z. B. folgende Doppelsalze:

Kali-Eisenalaun . . $KO . SO_3 + Fe_2O_3 . 3SO_3 + 24HO$;
Natron-Eisenalaun . $NaO . SO_3 + Fe_2O_3 . 3SO_3 + 24HO$;
Ammoniak-Eisenalaun $NH_4O . SO_3 + Fe_2O_3 . 3SO_3 + 24HO$.

In ähnlicher Weise giebt das schwefelsaure Manganoxyd, $Mn_2O_3 . 3SO_3$, folgende Salze:

Kali-Manganalaun . $KO . SO_3 + Mn_2O_3 . 3SO + 24HO$;
Natron-Manganalaun $NaO . SO_3 + Mn_2O_3 . 3SO_3 + 24HO$;
Ammoniak-Mangan-alaun $NH_4O . SO_3 + Mn_2O_3 . 3SO_3 + 24HO$.

Endlich giebt das Chromoxyd folgende Alaune:

Kali-Chromalaun . . . $KO . SO_3 + Cr_2O_3 . 3SO_3 + 24HO$;
Natron-Chromalaun . . $NaO . SO_3 + Cr_2O_3 . 3SO_3 + 24HO$;
Ammoniak-Chromalaun $NH_4O . SO_3 + Cr_2O_3 . 3SO_3 + 24HO$.

Auf die Existenz dieser isomorphen Alaune stützt man sich gewöhnlich zur Nachweisung des Isomorphismus der Sesquioxyde.

Kommen verschiedene dieser Alaune in derselben Flüssigkeit gelöst vor, so enthalten die aus der Lösung sich absetzenden Krystalle gleichzeitig die verschiedenen Basen in wechselnder Menge. Die Zusammensetzung dieser Krystalle entspricht jedoch stets der Formel $RO . SO_3 + R_2O_3 . 3SO_3 + 24HO$, wenn man durch RO die Summe der Bruchtheile von Aequivalenten von Kali, Natron und Ammoniumoxyd, durch R_2O_3 die Summe der Aequivalente von Thonerde, Eisenoxyd, Chromoxyd und Manganoxyd bezeichnet, welche mit 4 Aeq. Schwefelsäure und 24 Aeq. Wasser vereinigt sind.

Am häufigsten wird der Kali-Alaun in den Gewerben angewendet, besonders viel in Färbereien; statt desselben kommt jetzt häufig Ammoniak-Alaun im Handel vor.

Der Kali-Alaun löst sich in 18,4 Thln. kaltem Wasser auf, braucht aber nur 0,75 Thle. kochendes Wasser zur Lösung; beim Erkalten der Lösung scheidet sich der Alaun in schönen Octaëdern aus, deren Ecken zuweilen durch Würfelflächen abgestumpft sind. Man nennt denselben octaëdrischen Alaun. Man kann ihn auch in Würfeln krystallisirt erhalten, und braucht hierzu nur eine, bei 50° C. mit gewöhnlichem Alaun gesättigte Lösung mit kohlensaurem Kali zu versetzen, wobei ein Niederschlag von basisch schwefelsaurer Thonerde entsteht, der beim

Umschütteln wieder verschwindet. Lässt man die Lösung hierauf erkalten, so krystallisirt der Alaun unverändert in seiner Zusammensetzung, aber in der Gestalt von Würfeln. Dieser kubische Alaun wird im Handel mehr geschätzt als der octaëdrische, weil letzterer häufig etwas schwefelsaures Eisenoxyd beigemengt enthält, das beim Färben schädlich wirkt, indem es die Farben verändert. Der in Würfeln krystallisirte Alaun kann aber kein Eisen enthalten, weil er nur aus Flüssigkeiten krystallisirt, die überschüssige Thonerde enthalten; die Form des kubischen Alauns ist also ein Beweis seiner Reinheit.

Der Alaun besitzt einen zu Anfang etwas süssen, bald aber zusammenziehenden Geschmack. Beim Erwärmen schmilzt er zuerst in seinem Krystallwasser und erstarrt beim Erkalten wieder zu einer glasartigen Masse; bei stärkerem Erwärmen verliert er allmälig sein Krystallwasser und wird zuletzt wasserfrei. Erhitzt man den Alaun in einem Tiegel, um ihn von Wasser zu befreien, so wird die zu Anfang flüssige Masse in dem Maasse, als sie das Wasser verliert, immer dickflüssiger, später teigartig; sie bläht sich auf, steigt über den Rand des Tiegels in die Höhe, und bei fortgesetztem Erhitzen erhält man zuletzt den wasserfreien Alaun in Gestalt einer schwammartigen Masse. Dieser Körper hat in der Medicin Anwendung gefunden und führt den Namen gebrannter Alaun. Beim Glühen wird endlich der Alaun unter Entwickelung von schwefliger Säure und Sauerstoff zersetzt, und es hinterbleibt ein Gemenge von Alaunerde und schwefelsaurem Kali, welches letztere durch Wasser ausgezogen werden kann. Der mit Kohle, am besten mit Kienruss, innig vermengte Alaun giebt beim Glühen ein fein zertheiltes Gemenge von Alaunerde, Schwefelkalium und Kohle, das sich als wahrer Pyrophor verhält und in feuchte Luft geworfen sich entzündet.

Man stellt den Alaun in den Fabriken in verschiedener Weise dar:

1. Durch Behandlung von Thon mit concentrirter Schwefelsäure bereitet man zuerst eine Auflösung von schwefelsaurer Alaunerde, zersetzt diese mit schwefelsaurem Kali oder Chlorkalium und lässt die Flüssigkeit unter fortwährendem Umrühren erkalten. Der Alaun schlägt sich hierbei in Gestalt kleiner Körner nieder, die man durch Umkrystallisiren reinigt.

2. Der meiste Alaun wird durch Rösten gewisser Thonarten, welche mit Kohle oder Bitumen und mit kleinen Krystallen von Schwefeleisen innig vermengt sind, bereitet. Diese in

ausgedehnten Schichten in vielen Gegenden vorkommenden geschichteten Gesteine erhalten den Namen Alaunschiefer. Das Schwefeleisen kommt darin gewöhnlich als Zweifach-Schwefeleisen, $Fe S_2$, Eisenkies, oder auch zuweilen als Magnetkies, $Fe_7 S_8$, vor.

Der Alaunschiefer ist häufig so leicht zersetzbar, dass man ihn nur an die Luft zu bringen und von Zeit zu Zeit mit Wasser zu befeuchten braucht, um eine freiwillige Oxydation herbeizuführen; das Schwefeleisen absorbirt Sauerstoff aus der Luft und verwandelt sich in schwefelsaures Eisenoxydul und freie Schwefelsäure, welche letztere in dem Maasse, als sie sich bildet, sich mit der Alaunerde in dem Schiefer zu schwefelsaurer Alaunerde vereinigt:

$$Fe S_2 + 7 O = Fe O . S O_3 + S O_3.$$

Die geröstete Masse wird mit Wasser ausgelaugt, die Lösung durch Erhitzen concentrirt, wobei ein grosser Theil des Eisenvitriols durch Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft als basisch schwefelsaures Eisenoxyd niederfällt; beim Erkalten der concentrirten Lösung krystallisirt gewöhnlich Eisenvitriol aus; die Mutterlauge giebt, mit schwefelsaurem Kali oder Chlorkalium versetzt, Krystalle von Kali-Alaun. Setzt man aber Ammoniaksalze zu, so krystallisirt Ammoniak-Alaun aus.

3. An einigen Orten, namentlich bei Tolfa in der Nähe von Rom, kommt ein Alaunstein oder Alunit genanntes Mineral, in Rhomboëdern krystallisirt, vor, aus welchem ein sehr geschätzter Alaun, der römische Alaun, gewonnen wird. Die Formel des Alaunsteins ist: $K O . S O_3 + 3 (Al_2 O_3 . S O_3) + 6 H O$. Man erhitzt denselben in Oefen, bis er schweflige Säure zu entwickeln anfängt, und behandelt den Rückstand mit Wasser, worin sich, unter Hinterlassung von Alaunerde, gewöhnlicher Alaun löst. Durch Abdampfen der Lösung erhält man denselben in Würfeln krystallisirt, welche gewöhnlich durch mechanisch beigemengtes Eisenoxyd röthlich gefärbt sind. Dieses Oxyd schadet für die Anwendung des Alauns in der Färberei nicht, weil es beim Auflösen des Alauns ungelöst zurückbleibt, und der römische Alaun ist gerade deshalb werthvoller als der gewöhnliche, weil er kein lösliches Eisenoxyd enthält. Wir haben oben angegeben, wie man dem gewöhnlichen Alaun dieselbe Eigenschaft ertheilen kann.

Giesst man in eine kochende Alaunlösung kohlensaures Kali, so bewirkt jeder Tropfen einen Niederschlag von basisch schwefelsaurer Alaunerde, welcher sich beim Umschütteln wie-

der löst. Fährt man nun fort, kohlensaures Kali zuzusetzen, so bildet sich bald ein körniger Niederschlag, der beim Umrühren sich nicht wieder löst; man nennt ihn unlöslichen Alaun und er besitzt dieselbe Zusammensetzung wie der Alaunstein.

Verbindungen der Kieselsäure mit Alaunerde.

478. Die Alaunerde kommt in der Natur in verschiedenen Verhältnissen mit Kieselsäure verbunden vor; viele dieser Verbindungen sind von grosser Wichtigkeit. Einige derselben sind krystallisirte Mineralien, aber am Wichtigsten sind die Verbindungen derselben mit Wasser. Die gewöhnlichen Thonarten, die Porcellanerde oder der Kaolin bestehen wesentlich aus wasserhaltiger kieselsaurer Alaunerde, enthalten aber stets eine gewisse Menge von kieselsaurem Kali. Diese Körper sind offenbar Verwitterungsproducte der Urgebirge, namentlich des Granits, wobei das darin enthaltene kieselsaure Alkali durch Wasser gelöst und entfernt wurde, so dass die kieselsaure Alaunerde in mehr oder weniger reinem Zustande zurückblieb, welche dann häufig durch Wasser fortgeschlämmt und in neuen Lagern wieder abgesetzt wurde.

Die Feldspathe sind Doppelsalze von kieselsaurer Thonerde mit kieselsauren Alkalien; die Formel des gewöhnlichen Feldspaths, des monoklinometrisch krystallisirten Orthoklas, ist:

$$\left.\begin{matrix} K\ O \\ Al_2\,O_3 \end{matrix}\right\}\ 6\,Si\,O_2$$

(oder, wenn man die Formel der Kieselsäure $Si\,O_3$ annimmt,

$$\left.\begin{matrix} K\ O \\ Al_2\,O_3 \end{matrix}\right\}\ 4\,Si\,O_3$$

Sie entspricht also der Formel des wasserfreien Kali-Alauns.

Der Albit oder Natronfeldspath krystallisirt triklinometrisch; er hat eine, der des Orthoklas entsprechende Formel:

$$\left.\begin{matrix} Na\ O \\ Al_2\,O_3 \end{matrix}\right\}\ 6\,Si\,O_2.$$

Wir haben bei den Alaunen (477.) erwähnt, dass die Alaunkrystalle häufig gleichzeitig verschiedene isomorphe Basen in wechselnden Verhältnissen enthalten können. Dasselbe ist bei den Feldspathen der Fall, und viele Krystalle von der Form des Orthoklas enthalten geringe Mengen von Natron oder auch

Kalk, sowie andererseits Mineralien von der Albitform sich finden, worin neben Natron auch Kali oder Kalk vorkommt. In den ersteren Krystallen herrscht jedoch stets Kali vor, in den letzteren Natron. Beide Arten von Mineralien besitzen die gemeinsame Formel:

$\left.\begin{array}{l} R\,O \\ Al_2\,O_3 \end{array}\right\} 6\,Si\,O_2$, worin R O 1 Aeq. Metalloxyd (Kali, Natron, Kalk) bezeichnet.

Andere Mineralien, welche man zum Theil auch zur Familie der Feldspathe rechnet, enthalten dagegen ein von dem obigen verschiedenes Verhältniss von Basis zu Säure.

Es wären hier besonders zu erwähnen

Labrador . . .	$\left.\begin{array}{l} R\,O \\ Al_2\,O_3 \end{array}\right\} 3\,Si\,O_2$,	worin R O theils Kalk, theils Natron ist.
Oligoklas . . .	$\left.\begin{array}{l} 2\,R\,O \\ 2\,Al_2\,O_3 \end{array}\right\} 9\,Si\,O_2$,	worin R O hauptsächlich Natron, nebst etwas Kalk bezeichnet.
Epidot	$\left.\begin{array}{l} 6\,Ca\,O \\ 4\,R_2\,O_3 \end{array}\right\} 9\,Si\,O_2$,	worin $R_2\,O_3$ theils Thonerde, theils Eisenoxyd ist.
Granat	$\left.\begin{array}{l} 3\,R\,O \\ R_2O_3 \end{array}\right\} 3\,Si\,O_2$,	worin R O theils Kalk und Eisenoxydul, mit etwas Magnesia und Manganoxydul, $R_2\,O_3$, Thonerde und Eisenoxyd ist.
Natrolith (Mesotyp) . . .	$\left.\begin{array}{l} Na\,O \\ Al_2\,O_3 \end{array}\right\} 3\,Si\,O_2 + 2$ aq.	
Analcim	$\left.\begin{array}{l} Na\,O \\ Al_2\,O_3 \end{array}\right\} 4\,Si\,O_2 + 2$ aq.	
Stilbit (Desmin) . . .	$\left.\begin{array}{l} Ca\,O \\ Al_2\,O_3 \end{array}\right\} 6\,Si\,O_2 + 6$ aq.	

Für die Glimmerarten und Turmaline, welche gleichfalls wesentlich Kieselsäure in Verbindung mit Thonerde, Eisenoxyd, Kalk, Magnesia und Alkalien, ausserdem aber stets Fluor, letztere auch Borsäure enthalten, lassen sich bis jetzt noch keine chemische Formeln mit Sicherheit aufstellen.

Der reinste Thon ist der Kaolin oder Porcellanthon; es ist eine weisse, amorphe, zerreibliche Masse, die mit Wasser einen nur wenig bindenden Teig giebt. Der Kaolin stammt von verwitterten Feldspathfelsen ab; an einigen Orten kann man die hierbei stattfindende Veränderung leicht verfolgen, indem im Inneren noch unzersetzter Feldspath vorhanden ist, der aber je näher man der Oberfläche kommt, um so weiter verwittert

ist. Häufig enthält der Kaolin noch Stücke von unverändertem Feldspath eingeschlossen, die man durch Aufrühren in Wasser und Schlämmen trennen kann. Der auf diese Weise gereinigte Porcellanthon weicht in seiner Zusammensetzung wenig von der Formel $2 Al_2 O_3 . 3 Si O_2 + 4 aq.$ ab. Auch die gewöhnlichen Thonarten besitzen eine nicht bedeutend hiervon verschiedene Zusammensetzung, aber sie kommen häufig mit wechselnden Mengen von Quarzsand, Eisenoxyd und kohlensaurem Kalk vermischt vor, wodurch ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften bedeutend verändert sind.

Der reine Thon ist äusserst plastisch, d. h. er bildet mit Wasser einen sehr zähen Teig, der sich kneten und in alle Gestalten bringen lässt; einen derartigen Thon nennt man fett; durch die Beimengung fremder Stoffe verliert der Thon an seiner Plasticität, und erhält alsdann den Namen magerer Thon. Der mit einer beträchtlichen Menge von kohlensaurem Kalk vermischte Thon heisst Mergel. In dem nämlichen Grade wie die physikalischen Eigenschaften erleiden auch die chemischen Eigenschaften des Thons durch die Vermischung mit fremden Stoffen tief eingreifende Veränderungen, so dass, während der reine Thon in dem stärksten Ofenfeuer unschmelzbar ist, der mit ansehnlichen Mengen von Eisenoxyd oder kohlensaurem Kalk verunreinigte Thon in der Hitze schmilzt. Der mit Quarzsand vermischte Thon ist dagegen gleichfalls unschmelzbar.

Gewisse Thonarten werden zum Entfetten der Wollenstoffe angewendet; man nennt sie Walkererde. Sie wird trocken und fein zertheilt auf das zu entfettende Tuch gestreut, welches man hierauf zwischen Walzen durchgehen lässt, wobei der Thon, vermöge seiner Capillarität, das Fett aus der Wolle aufnimmt.

Ockererde nennt man innige Mischungen von Thon und Eisenoxydhydrat, die man als Farbstoffe anwendet. Je nach der Menge des beigemengten Eisenoxyds zeigen sie verschiedene Färbung; enthalten sie ausserdem Manganoxydhydrat beigemengt, so ist ihre Farbe mehr braun. Die siennische Erde ist z. B. ein derartiger Thon.

Mörtel und Cäment.

479. Der gewöhnliche Mörtel (Luftmörtel) ist wesentlich Kalkhydrat, das mit Wasser und Quarzsand gemengt, in Form eines dicken Breies zwischen Steine gebracht, zuerst wenig fester wird, indem die porösen Steine einen Theil des Wassers aufsaugen, und ein anderer Theil des Wassers an der Luft verdunstet. Das Kalkhydrat zieht allmälig Kohlensäure aus der Luft an, und verwandelt sich dadurch langsam in harten zusammenhängenden kohlensauren Kalk, welcher die Steine und den Quarzsand zu einer festen Masse vereinigt. Der Quarzsand hat hierbei, so wenig wie die Steine, eine chemische Einwirkung auf den Kalk.

Enthält der Kalkstein Thon beigemengt, so findet bei dem Brennen desselben eine chemische Einwirkung beider Stoffe auf einander statt. Die gebrannte Masse kann mit Wasser ohne bedeutende Wärmeentwickelung gemischt werden; zu Pulver gemahlen und mit Wasser vermischt erhärtet sie damit, ohne dass Luftzutritt nothwendig ist, daher auch unter Wasser. Je nach der Menge des beigemengten Thons (10 bis 30 Proc.) findet die Erhärtung mehr oder weniger rasch statt (nach 2 bis 20 Tagen). Dies ist der hydraulische Kalk, unrichtig auch Cäment genannt.

Es giebt auch einige Verbindungen von Kieselsäure mit Thonerde und geringen Mengen von Alkalien und Kalk, welche in gepulvertem Zustande zu Kalkbrei gebracht, denselben in hydraulischen Kalk verwandeln. Dies geschieht durch die meisten Silicate, welche mit Chlorwasserstoffsäure, unter Abscheidung von gallertartiger Kieselsäure, zersetzt werden. Besonders wird hierzu das Puzzolane (bimssteinartiges Mineral von Puzzuoli bei Neapel) und der Trass (aus dem Brohlthal am Rhein) angewendet. Im Allgemeinen nennt man diese Stoffe Cäment.

Das Festwerden des hydraulischen Kalks und Cäments beruht auf der Bildung wasserhaltiger Doppelsilicate (namentlich von Thonerde und Kalk), welche beim Zusammenkommen von Kalkhydrat und leicht zersetzbaren Silicaten stattfindet.

Ultramarin.

480. Der kostbare, aus Asien kommende Lasurstein, welcher als Schmuckstein, sowie feingepulvert, in der Malerei, als Ultramarin, seiner schönen blauen Farbe wegen angewendet wird, enthält wesentlich Kieselsäure, Thonerde, Natron, sowie Schwefel, letzteren zum Theil als Schwefelsäure, theils aber auch als Schwefelmetall, da er bei Behandlung mit Säuren, unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff, entfärbt wird. Man stellt jetzt in Fabriken durch Erhitzen von Thon mit Schwefel und kohlensaurem Natron oder mit schwefelsaurem Natron und Kohle ein blaues Farbematerial dar, welches als künstliches Ultramarin im Handel vorkommt. Ein anderes grün gefärbtes, aus denselben Stoffen darzustellendes Präparat wird grünes Ultramarin genannt. Letzteres wird durch Erhitzen bei abgehaltener Luft dargestellt, und geht durch schwaches Glühen an der Luft, am besten unter Zusatz von Schwefel, in blaues Ultramarin über. Beim heftigen Glühen an der Luft wird die blaue Farbe des Ultramarins zerstört; dasselbe geschieht durch Behandlung mit Säuren. Versetzt man Ultramarin mit Chlorwasserstoffsäure, so entwickelt sich Schwefelwasserstoffgas; es scheidet sich Schwefel sowie Kieselsäure ab, während die Lösung Alaunerde und Natron enthält. Die Menge des sich abscheidenden Schwefels beträgt bei dem blauen Ultramarin viermal so viel, bei dem grünen aber nur eben so viel als die Menge des als Schwefelwasserstoffgas entweichenden Schwefels. Man kann hiernach annehmen, dass in dem blauen Ultramarin ein Silicat von Alaunerde und Natron mit Fünffach-Schwefelnatrium, in dem grünen aber mit Zweifach-Schwefelnatrium verbunden enthalten ist, wie folgende Formeln zeigen:

Blaues Ultramarin: $4 NaO . 4 Al_2O_3 . 9 SiO_2 + NaS_5$.
Grünes Ultramarin: $4 NaO . 4 Al_2O_3 . 9 SiO_2 + NaS_2$.

Porcellan, Fayence, Töpferwaaren.

481. Diese so verschiedenen Thonwaaren bestehen wesentlich aus kieselsaurer Alaunerde, und unterscheiden sich hauptsächlich durch Beimengungen, sowie die Art der Behandlung. Der mit Wasser angerührte und geformte Thon verliert in der Wärme, ohne seine Gestalt im Ganzen zu ändern, das Wasser, zieht sich zusammen und bleibt porös, so dass er Wasser durchsickern lässt. Er wird daher zur Darstellung von Gefässen mit einem in der Hitze schmelzbaren Glas überzogen (Glasur genannt), wodurch er für Flüssigkeiten undurchdringlich wird. Er ist alsdann ganz undurchsichtig; vermengt man den Thon mit einer in der Hitze des Ofens zu einer zu Glas schmelzbaren Masse (z. B. Feldspath), so wird er durchscheinend (Porcellan).

Bei der Porcellanfabrikation wird der Porcellanthon (Kaolin) durch Schlämmen fein zertheilt erhalten, mit feingemahlenem Feldspath (häufig auch noch mit Quarz) innig gemischt, und mit einer hinreichenden Menge von Wasser gemengt, als eine sehr plastische Masse verarbeitet. Die an der Luft getrockneten Gegenstände werden zuerst einer gelinden Hitze ausgesetzt (roh gebrannt), wobei sie fest werden, aber noch porös bleiben, und hierauf in Wasser gebracht, worin Feldspathpulver fein zertheilt ist. Das poröse Gefäss saugt das Wasser auf, und der Feldspath überzieht in dünner Schicht die Oberfläche desselben. Das Porcellan wird nun zum zweitenmal und zwar stärker gebrannt (gar gebrannt), wobei es sich noch mehr zusammenzieht, und sowohl der dem Thon beigemengte Feldspath, als auch der auf der Oberfläche abgesetzte Feldspath zum Schmelzen kommen. Das Erhitzen geschieht in Flammöfen von eigenthümlicher Construction, und das Porcellan wird in feuerfeste Kapseln eingeschlossen vor der unmittelbaren Berührung mit der Flamme geschützt.

Das gewöhnliche Steinzeug wird aus weniger reinem Thon angefertigt, welcher beim heftigen Glühen eine anfangende Schmelzung erleidet, wodurch der Thon die Porosität verliert und dicht wird. Häufig überzieht man die daraus angefertigten Geschirre mit einer Glasur, indem man in den Ofen etwas Kochsalz wirft, welches verdampft und in Berührung mit dem

Thon und Wasserdämpfen Chlorwasserstoff und ein schmelzbares Thonerde-Natronsilicat bildet, welches letztere das Gefäss oberflächlich als Glasur überzieht.

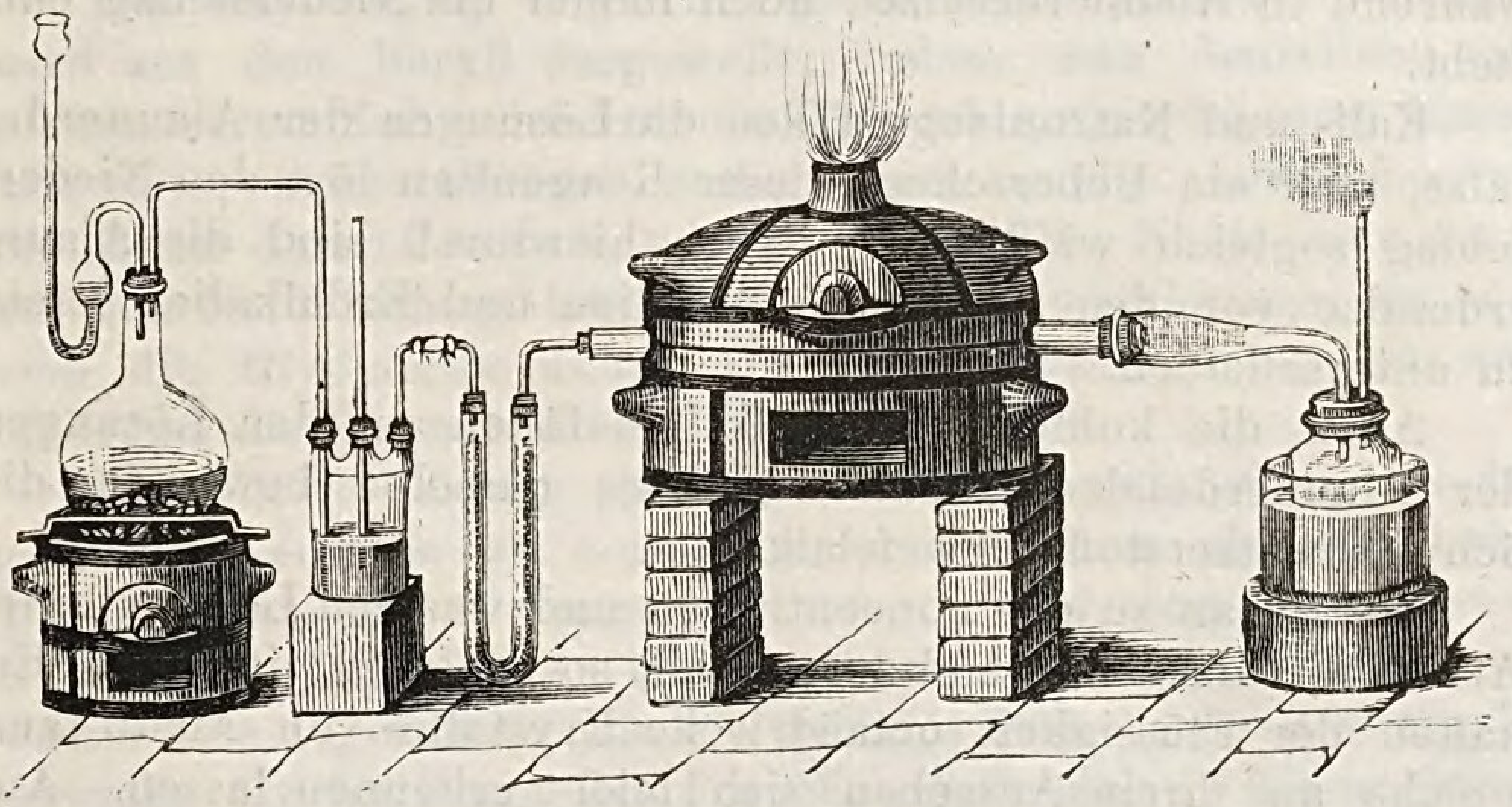
Die Fayence und das gewöhnliche Töpfergeschirr sind von den obigen Thonwaaren dadurch verschieden, dass die Masse derselben porös ist. Sie müssen daher mit einer Glasur überzogen werden, um für Flüssigkeiten undurchdringlich zu sein. Der zu ihrer Verfertigung dienende Thon erträgt keine sehr hohe Temperatur, ohne zu schmelzen, weshalb man leichtflüssige Glasuren anwendet, die meistens Bleioxyd und, im Falle sie undurchsichtig sein sollen, auch Zinnoxyd enthalten.

Verbindungen des Aluminiums mit Chlor und Fluor.

482. Durch Auflösen von Alaunerde in Chlorwasserstoffsäure erhält man eine Lösung von Chloraluminium, welche beim Verdunsten im leeren Raum zerfliessliche Krystalle von der Formel $Al_2 Cl_3 + 12 HO$ absetzt. Versucht man durch Erhitzen das Wasser daraus zu entfernen, so geht mit dem Wasser auch Chlorwasserstoffsäure fort und im Rückstand bleibt reine Alaunerde. Zur Darstellung des wasserfreien Chloraluminiums muss man über ein Gemenge von Alaunerde und Kohle, das in einer Porcellanröhre zum Glühen erhitzt wird, trocknes Chlorgas leiten. Die Alaunerde wird von Chlor allein nicht angegriffen; ist aber gleichzeitig Kohle vorhanden, welche sich mit dem Sauerstoff der Alaunerde zu Kohlenoxyd vereinigt, so findet die Verbindung von Chlor mit dem Aluminium statt. Das Chloraluminium ist flüchtig, und kann daher in einer passend angebrachten Vorlage verdichtet und aufgesammelt werden. Um ein inniges Gemenge von Alaunerde mit Kohle zu erhalten, vermischt man Alaunerde mit Kienruss, setzt so viel Oel zu, dass ein knetbarer Teig entsteht, und macht daraus kleine Kugeln, die man in einem irdenen Tiegel zum Rothglühen erhitzt. Die kleinen porösen Stücke erhitzt man in einer Porcellanröhre (Fig. 139), deren eines Ende mit einem Apparate in Verbindung steht, welcher einen Strom von getrocknetem Chlorgas liefert, während das andere Ende mit einer gut abgekühlten Vorlage verbunden ist, worin das Chlor-

aluminium sich in Gestalt kleiner, gelblichweisser, krystallinischer Blättchen verdichtet. Das Chloraluminium ist sehr flüch-

Fig. 139.



tig und verbreitet an der Luft dicke Nebel; es zieht rasch Feuchtigkeit aus der Luft an.

483. Fluoraluminium, $Al_2 Fl_3$, bildet sich durch Vereinigung von Alaunerde mit Fluorwasserstoff oder beim Glühen von Aluminium in Kieselfluorgas. In letzterem Falle erhält man ein Gemenge von Fluoraluminium mit reducirtem Kiesel, welch' letzterer sich durch eine Mischung von Fluorwasserstoffsäure und Salpetersäure auflösen lässt. Das Fluoraluminium hinterbleibt hierbei in farblosen Würfeln, welche sich in der Rothglühhitze verflüchtigen und sublimiren lassen. Durch Zusammenschmelzen mit Fluornatrium erhält man daraus ein Doppelsalz, $3\,NaFl + Al_2 Fl_3$, welches auch als Mineral in Grönland in farblosen, durchscheinenden, krystallinischen Massen sich findet, und von den Mineralogen Kryolith genannt wird.

Kennzeichen der Alaunerdesalze.

484. Die Lösungen der Alaunerdesalze werden durch Ammoniak gefällt; sie sind hierdurch von den Alkalien und den Erdalkalien unterschieden, doch könnte man sie mit den

Magnesiasalzen verwechseln. Wir haben aber (472.) gesehen, dass nach Zusatz einer hinreichenden Menge von Salmiak die Magnesialösungen von Ammoniak nicht mehr getrübt werden, während in Alaunerdesalzen noch immer ein Niederschlag entsteht.

Kali- und Natronlauge fällen die Lösungen der Alaunerdesalze, aber ein Ueberschuss dieser Reagentien löst den Niederschlag sogleich wieder auf. Auch hierdurch sind die Alaunerdesalze von den Salzen der Alkalien und Erdalkalien leicht zu unterscheiden.

Auch die kohlensauren Alkalien fällen aus den Lösungen der Alaunerdesalze Alaunerdehydrat; dasselbe bewirken die Schwefelwasserstoff-Schwefelalkalien.

Setzt man zu der concentrirten und warmen Lösung eines Alaunerdesalzes schwefelsaures Kali, so scheiden sich beim Erkalten der Flüssigkeit octaëdrische Krystalle von Alaun aus, welche an ihrem Aussehen sich leicht erkennen lassen. Aus verdünnten Lösungen scheiden sie sich erst nach dem Eindampfen ab.

Die Alaunerdesalze nehmen nach dem Befeuchten mit wenig salpetersaurem Kobaltoxydul, beim Erhitzen vor dem Löthrohr, eine charakteristische blaue Färbung an.

Glycium (Beryllium).

Aequivalent: Gl = 7,0.

485. Dieses Metall *) findet sich als ein Bestandtheil mehrerer, wenig verbreiteten Mineralien; so enthält der Beryll neben kieselsaurer Thonerde kieselsaure Glycinerde, $Al_2\,O_3\,.\,3\,Si\,O_2 + Gl_2\,O_3\,.\,3\,Si\,O_2$, und der Chrysoberyll hauptsächlich Thonerde und Glycinerde: $Al_2\,O_3\,.\,Gl_2\,O_3$.

Man stellt das Metall ähnlich wie das Aluminium aus der Chlorverbindung dar. Es ist weiss, von 2,1 specif. Gewicht, lässt sich schmieden und walzen, schmilzt in der Glühhitze

*) Die Glycinerde wurde 1797 von Vauquelin entdeckt. Wöhler stellte zuerst das Metall dar.

und oxydirt sich dabei, wenn Luft zutritt, nur oberflächlich. Sowohl in Salzsäure als auch in Kalilauge löst es sich unter Entwickelung von Wasserstoffgas.

Das Oxyd $Gl_2 O_3$, Glycinerde oder Beryllerde genannt, wird aus dem Beryll dargestellt, indem man denselben mit kohlensaurem Kali schmilzt, die dadurch aufgeschlossene Masse mit Chlorwasserstoffsäure zerlegt und aus der sauren Lösung die Erden durch Zusatz von Ammoniak fällt. Kocht man hierauf den Niederschlag längere Zeit mit Salmiaklösung, so löst sich die Glycinerde unter Austreibung von Ammoniak auf, während die Thonerde ungelöst hinterbleibt.

Die filtrirte Lösung scheidet auf Zusatz von Ammoniak die gelöste Glycinerde als eine gallertartige Masse ab, die beim Trocknen zu einem weissen Pulver von Glycinerdehydrat, $Gl_2 O_3 + 4 HO$, zerfällt. Durch Glühen erhält man hieraus die wasserfreie Glycinerde als ein weisses Pulver von 3,08 specif. Gewicht, die im Feuer des Porcellanofens sich in kleine hexagonale Krystalle verwandelt.

Die Glycinerde verbindet sich mit Säuren und mit Basen und gleicht in vielen Beziehungen der Thonerde. Die Salze sind farblos, von süssem, schwach zusammenziehendem Geschmack und saurer Reaction. Alkalien, alkalische Erden, sowie Ammoniak fällen aus den Lösungen Glycerinerdehydrat, aber ein Ueberschuss von Kali oder Natron löst dasselbe wieder auf. Beim Kochen dieser alkalischen Lösungen schlägt sich jedoch die gelöste Glycinerde wieder nieder (Unterschied von Thonerde). Kohlensaures Ammoniak fällt aus den Salzen kohlensaure Glycinerde, die in überschüssigem kohlensaurem Ammoniak löslich ist. Die schwefelsaure Glycinerde, $Gl_2 O_3 . 3 SO_3 + 12 HO$, krystallisirt beim Verdunsten der Lösung von Glycinerde in Schwefelsäure in Quadratoctaëdern; das Salz ist in Wasser leicht löslich, und giebt beim Eindampfen mit schwefelsaurem Kali Krystallrinden eines Doppelsalzes, $Gl_2 O_3 . 3 SO_3 + 3 (KO . SO_3) + 6 HO$, welches nur langsam in Wasser sich löst.

Der Beryll, dessen schön grün gefärbte Varietät als Smaragd bekannt ist, krystallisirt in hexagonalen Säulen. Seine Zusammensetzung haben wir oben angegeben.

Zirkonium.

Aequivalent: Zr = 33,5.

486. Das Oxyd des Zirkoniums*) findet sich in Verbindung mit Kieselsäure in dem Zirkon genannten Mineral: $2\,Zr_2\,O_3\,.\,3\,Si\,O_2$ (oder wenn die Formel der Kieselsäure $Si\,O_3$ gesetzt wird: $Zr_2\,O_3\,.\,Si\,O_3$). Da der Zirkon von Säuren nicht angegriffen wird, so muss man ihn zuerst, feingepulvert, durch Schmelzen mit kohlensauren oder ätzenden Alkalien aufschliessen, die geschmolzene Masse mit Chlorwasserstoffsäure behandeln und, nachdem die Kieselsäure abgeschieden ist, aus der Lösung des Chlorzirkoniums die Zirkonerde mit Ammoniak niederschlagen. Das so gefällte Zirkonerdehydrat ist anfangs voluminös, weiss, trocknet aber zu gelblichen, durchscheinenden Stücken ein von der Zusammensetzung $3\,HO\,.\,Zr_2\,O_3$. Es löst sich leicht in Säuren auf. Beim Erhitzen entweicht das Wasser, und unter Erglühen verwandelt sich die Erde in eine andere Modification, welche von verdünnten Säuren nicht aufgelöst wird. Die durch Auflösen von Zirkonerdehydrat in Säuren erhaltenen Salze sind farblos, von zusammenziehend saurem Geschmack; ihre Lösungen werden von Kali, Natron und Ammoniak gefällt, und im Ueberschuss von Alkali löst sich der Niederschlag nicht (Unterschied von Thonerde und Glycinerde). Auch oxalsaures Ammoniak giebt einen Niederschlag.

Die schwefelsaure Zirkonerde, $Zr_2\,O_3\,.\,3\,S\,O_3$, krystallisirt aus der Lösung der Erde in überschüssiger Schwefelsäure; mit einer gesättigten Lösung von schwefelsaurem Kali versetzt, entsteht ein Niederschag von basisch-schwefelsaurer Zirkonerde, $2\,Zr_2\,O_3\,.\,S\,O_3$.

Das Chlorzirkonium, $Zr_2\,Cl_3$, wird durch Glühen eines Gemenges von Zirkonerde und Kohle im Chlorstrom als farbloses, krystallinisches Sublimat erhalten. Die Dampfdichte desselben beträgt 8,15; die der Formel $Zr_2\,Cl_3$ entsprechende Menge bildet daher 3 Aequivalent-Volume.

*) Es wurde 1789 von Klaproth entdeckt.

Der **Zirkon**, welcher besonders schön auf Ceylon, sowie im Ilmengebirge und im südlichen Theil von Norwegen vorkommt, krystallisirt in quadratischen Säulen. Der rothgefärbte Edelstein, **Hyacinth**, ist wesentlich identisch mit Zirkon.

Man giebt neuerdings der Zirkonerde öfters die Formel $Zr O_2$; in diesem Falle bedeutet Zr nicht wie oben 33,5 Gewichtstheile Zirkonium, sondern $\frac{4}{3} . 33{,}5 = 44{,}7$ Gewichtstheile, und die Formel des Zirkons wird: $Zr O_2 . Si O_2$.

Das Chlorzirkonium, $Zr Cl_2$, nimmt im Dampfzustand 2 Aequivalent-Volume ein, was zu Gunsten der veränderten Formeln der Zirkonverbindungen angeführt werden kann.

Cerium, Lanthan und Didym.

Ce = 46; La = 46; Di = 48.

487. Die Oxyde dieser drei Metalle*) kommen fast stets zusammen in verschiedenen Mineralien vor; der **Cerit** enthält dieselben in Verbindung mit Kieselsäure und Wasser, $2 RO . Si O_2 + aq$. Durch Kochen mit starker Chlorwasserstoffsäure wird der feingepulverte Cerit zersetzt; nachdem man die Kieselsäure durch Eindampfen abgeschieden hat, kann man durch Behandlung des Rückstandes mit Wasser die Chlormetalle in Lösung erhalten und durch Kali die gemengten Oxyde niederschlagen. Die Oxyde der drei Metalle zeigen ein sehr übereinstimmendes Verhalten und lassen sich daher schwierig von einander trennen.

Das Cerium giebt zwei verschiedene basische Verbindungen mit Sauerstoff, **Ceroxyd**, $Ce_2 O_3$, und **Ceroxydul**, Ce O, wodurch es von den beiden anderen Metallen wesentlich abweicht, die nur je ein basisches Oxyd bilden, nämlich **Lanthanoxyd**, La O, und **Didymoxyd**, Di O. Leitet man zu den in Wasser vertheilten gemengten Oxyden daher Chlorgas, so lösen sich

*) **Berzelius** und **Hisinger**, sowie **Klaproth**, entdeckten gleichzeitig (1803) die Ceroxyde; **Mosander** fand darin (1839) noch ein anderes Metall, Lanthan, und später (1841) selbst noch ein drittes, Didym.

Lanthan- und Didymoxyd auf, während das Ceroxydul theilweise in Ceroxyd verwandelt wird und als gelbes Pulver hinterbleibt. Ein Theil des Cers geht indessen hierbei in Lösung über. Fällt man die Oxyde abermals durch Kali aus der Lösung und leitet wieder Chlor ein, so findet dieselbe Erscheinung statt, und durch mehrmalige Wiederholung des Verfahrens gelangt man dahin, sämmtliches Cer als Oxyd-Oxydul abzuscheiden, während Lanthan und Didym gelöst bleiben.

Eine bessere Methode zur Darstellung reiner Cerverbindungen ist folgende:

Man zersetzt den Cerit durch Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure, erhitzt die Masse nicht völlig bis zum Glühen, zieht sie mit Wasser aus, und fällt, nach Zusatz von Salzsäure mit Oxalsäure die oxalsauren Salze von Cer, Lanthan und Didym aus. Der Niederschlag wird mit Magnesia alba feucht vermengt, und in einer Porcellanschale unter Umrühren schwach geglüht, wobei das Cer in Oxyd übergeht. Der Rückstand wird in concentrirter Salpetersäure unter Erwärmen gelöst, zur Syrupsconsistenz abgedampft und in einen grossen Ueberschuss von kochendem salpetersäurehaltigem Wasser gegossen, wobei reines basisch-salpetersaures Ceroxyd niederfällt. In concentrirten Säuren löst es sich leicht, und lässt sich durch schweflige Säure reduciren, hierauf durch Oxalsäure als oxalsaures Ceroxydul fällen, worauf durch Glühen an der Luft reines Ceroxydoxydul, $CeO . Ce_2O_3$, als weisses, kaum gelbliches Pulver hinterbleibt.

Weit schwieriger ist es, Lanthan und Didym von einander zu trennen, und es gelingt nur nach und nach durch die verschiedene Löslichkeit ihrer schwefelsauren Salze. Löst man das Gemenge beider Salze in möglichst wenig eiskaltem Wasser und erwärmt die Lösung auf 40° C., so scheidet sich farbloses schwefelsaures Lanthanoxyd aus, während schwefelsaures Didymoxyd gelöst bleibt und beim Eindampfen in rothen Krystallen erhalten wird, die aber anfangs stets lanthanhaltig sind und erst durch mehrfache Wiederholung desselben Verfahrens, sowie durch mechanische Trennung der rothen Krystalle von schwefelsaurem Didymoxyd von den farblosen Krystallen des Lanthansalzes rein erhalten werden.

Das Ceroxyd, Ce_2O_3, ist nach schwachem Glühen gelb gefärbt; es wird von verdünnten Säuren nicht gelöst. Das Ceroxydhydrat ist hellgelb und wird beim Trocknen dunkler gefärbt. Es löst sich in Chlorwasserstoffsäure beim Erwärmen

unter Entwickelung von Chlorgas, indem Einfach-Chlorcer sich bildet.

Das Ceroxydulhydrat ist farblos, sowie seine Salze. Es oxydirt sich leicht höher an der Luft.

Das Lanthanoxyd, La O, ist beinahe weiss, wenig gelblich gefärbt, sein Hydrat ist vollkommen weiss. Es löst sich in verdünnten Säuren leicht auf, und treibt Ammoniak aus dessen Salzen beim Kochen mit Wasser.

Das Didymoxyd, Di O, ist nach starkem Glühen rein weiss, und nur dann braun gefärbt, wenn es von dem höheren Oxyd beigemengt enthält. Das aus der Lösung von Einfach-Chlordidym durch Kali gefällte Oxydhydrat ist gallertartig und blass rosenroth gefärbt. Das Hydrat und das geglühte Oxyd lösen sich leicht in verdünnten Säuren, und bilden damit rosenrothe, zuweilen etwas violett gefärbte Salze. Das salpetersaure Didymoxyd hinterlässt beim Glühen braunes Didymhyperoxyd, welches sich in verdünnten Säuren leicht unter Entwickelung von Sauerstoffgas zu Didymoxydsalzen löst.

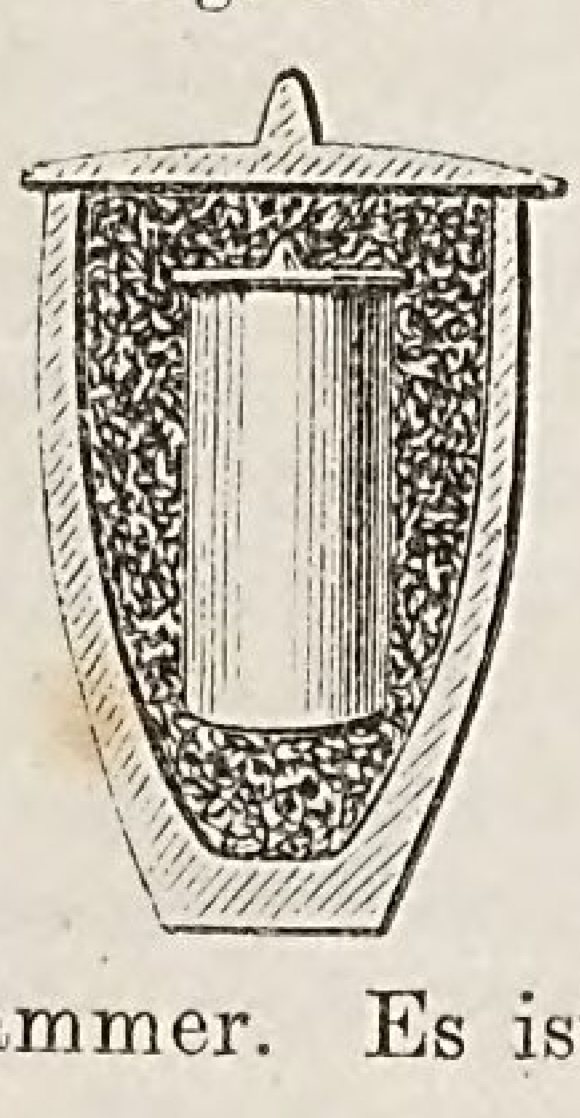
IV. Schwere Metalle.

Mangan.

Aequivalent: Mn = 27,0.

488. Das Mangan*) erhält man in metallischem Zustande durch Reduction eines Oxyds desselben mit Kohle bei hoher Temperatur. Man glüht zuerst kohlensaures Manganoxydul in einem verschlossenen Tiegel, und vermischt das hinterbleibende sehr dichte Manganoxydul innig mit $^1/_{10}$ seines Gewichts Holzkohle und $^1/_{10}$ geschmolzenem Borax. Die Mischung wird in einem mit Kohle ausgefütterten Tiegel im Essenfeuer der höchsten Temperatur, die man damit erreichen kann, ausgesetzt. Der Zusatz von Borax dient dazu, die Vereinigung der einzelnen reducirten Metalltheilchen zu einem einzigen Stück zu erleichtern. Man erhält hierdurch das Mangan mit einer gewissen Menge von Kohle verbunden, und reinigt es durch abermaliges Schmelzen mit etwas kohlensaurem Manganoxydul in einem verschlossenen Porcellantiegel, den man in einen lutirten irdenen Tiegel (Fig. 140) stellt. Das hierdurch in reinem Zustande erhaltene Mangan besitzt eine gewisse Dehnbarkeit; es lässt sich feilen, zerbricht aber beim Schlagen unter dem Hammer. Es ist sehr hart, zeigt einen grauen Bruch, ähnlich

Fig. 140.



*) Das Manganoxyd ist seit Langem bekannt, aber Scheele zeigte zuerst 1774, dass es ein eigenthümliches Metalloxyd ist, woraus Gahn mehrere Jahre später das Metall darstellte.

wie manche Gusseisensorten, zugleich aber röthlichen Schein. Sein specif. Gewicht ist 7,1; es ist so schwer schmelzbar wie das Eisen.

Das Mangan besitzt grosse Verwandtschaft zum Sauerstoff und seine Oberfläche wird an feuchter Luft bald trübe, indem es sich mit einem tief braunen Rost überzieht. Es zersetzt das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur langsam unter Entwickelung von Wasserstoff. Beim Anhauchen entbindet ein Stück Mangan den unangenehmen Geruch, welchen alle kohlenstoffhaltigen Metalle beim Auflösen in verdünnten Säuren ausgeben. Bei 100° C. wird das Wasser rasch vom Mangan zersetzt. Um es aufzubewahren, muss man es vor der Berührung mit der Luft schützen, und man hebt es daher entweder wie das Kalium unter Steinöl auf, oder besser, man bringt es in Glasröhren, die man hierauf vor der Lampe hermetisch verschliesst.

Verbindungen des Mangans mit Sauerstoff.

489. Man kennt fünf Verbindungen des Mangans mit Sauerstoff; die erste, das Manganoxydul, MnO, ist eine starke Basis; die zweite, das Manganoxyd, Mn_2O_3, besitzt auch noch basische Eigenschaften; die dritte, das Manganhyperoxyd, MnO_2, ist weder saurer noch basischer Natur; die vierte, die Mangansäure, MnO_3, und die fünfte, die Uebermangansäure, Mn_2O_7, sind wohlcharakterisirte Säuren.

Manganoxydul: MnO.

490. Man stellt das Manganoxydul durch Reduction der höheren Oxydationsstufen mit Wasserstoff, oder durch Glühen von kohlensaurem oder oxalsaurem Manganoxydul bei abgehaltener Luft dar. Das Manganoxydul hinterbleibt hierbei als hellgrünes Pulver, welches, wenn es vorher nicht sehr stark geglüht war, an der Luft sich leicht höher oxydirt. Das durch stärkere Hitze dichter gewordene Oxydul ist an der Luft weniger veränderlich.

Das Manganoxydul ist eine starke Basis; aus der Lösung desselben in Säuren scheidet Kali einen weissen Niederschlag, Manganoxydulhydrat, ab, das an der Luft sehr schnell Sauerstoff aufnimmt und sich in braunes Manganoxydoxydul verwandelt.

Manganoxyd: Mn_2O_3.

491. Das Manganoxyd kommt in der Natur wasserfrei, in Quadratoctaëdern krystallisirt (als Braunit) vor. Das Manganoxydhydrat, welches die Mineralogen Manganit nennen, kommt häufig mit dem Manganhyperoxyd vermischt vor, und gleicht ihm sehr; beide sind leicht durch die Farbe ihres Pulvers zu unterscheiden; der Manganit giebt einen braunen Strich, während das Manganhyperoxyd einen dunkelgrauen Strich zeigt. Durch Zusatz von viel Wasser zu schwefelsaurem Manganoxyd erhält man Manganoxydhydrat als braunes Pulver.

Manganhyperoxyd: MnO_2.

492. Dieses von den Mineralogen Pyrolusit oder Braunstein genannte Oxyd kommt von allen Manganverbindungen am häufigsten in der Natur vor, und wird zur Darstellung des Chlors in grosser Menge verbraucht. Es krystallisirt in länglichen, metallglänzenden Prismen von dunkelgrauer Farbe. Das Hydrat dieses Oxyds erhält man bei der Zersetzung des mangansauren Kalis durch heisses Wasser, oder beim Einleiten von Chlor durch in Wasser suspendirtes kohlensaures Manganoxydul in Gestalt eines tief braunen Pulvers.

Glüht man das Manganhyperoxyd in einer thönernen Retorte so lange, bis sich kein Sauerstoff mehr entwickelt, so bleibt ein braunes Pulver zurück, welches 27,3 Proc. Sauerstoff enthält und hiernach die Formel Mn_3O_4 besitzt. Es verhält sich wie eine Verbindung von Manganoxyd mit Manganoxydul, weshalb man es Manganoxydoxydul nennt und seine Formel $MnO \cdot Mn_2O_3$ schreibt. Dasselbe Manganoxydoxydul bildet sich auch beim Glühen des Manganoxyduls an der Luft. Behandelt man es mit Salpetersäure, so löst sich Manganoxydul auf, und es hinterbleibt Manganhyperoxydhydrat, $Mn_3O_4 = MnO_2 + 2\,MnO$.

Erhitzt man kohlensaures Manganoxydul bei Luftzutritt längere Zeit auf 300° C., so verwandelt es sich zum grössten Theil in Manganhyperoxyd.

Alle Oxyde des Mangans verwandeln sich beim Kochen mit Chlorwasserstoffsäure in Einfach-Chlormangan. Die höheren Oxyde entwickeln hierbei freies Chlor (z. B. $Mn_2O_3 + 3HCl = 2MnCl + Cl + 3HO$), und zwar um so mehr, je mehr Sauerstoff sie enthalten. Die Menge des freiwerdenden Chlors ist also ein Maass für die Menge des Sauerstoffs, welche ein Oxyd des Mangans bei seiner Verwandlung in Manganoxydul abgeben muss. Man wendet dieses Verhalten bei der Prüfung des käuflichen Braunsteins an. Das durch Kochen einer abgewogenen Menge Braunstein mit Chlorwasserstoffsäure freiwerdende Chlor leitet man in Kalkmilch, und bestimmt hierauf die Menge der entstandenen unterchlorigen Säure nach der früher (457.) beschriebenen Methode. Da 1 Aeq. Manganhyperoxyd $\frac{1}{2}$ Aeq. unterchloriger Säure entspricht, so zeigt 1 Gewichtstheil der letzteren nahezu 2 Gewichtstheile Manganhyperoxyd an.

Mangansäure und Uebermangansäure.

493. Diese beiden Säuren entstehen beim Glühen von Manganhyperoxyd mit Kali bei Gegenwart von Sauerstoff oder Körpern, welche leicht Sauerstoff abgeben. Erhitzt man gleiche Theile fein zertheilten Braunstein und Kalihydrat bei Luftzutritt zum Glühen, und laugt die erkaltete Masse mit wenig Wasser aus, so erhält man eine grüne Lösung und einen aus Manganoxydhydrat bestehenden röthlich braunen Rückstand. Die grüne Flüssigkeit enthält mangansaures Kali, $KO . MnO_3$, und überschüssiges Kali gelöst. Beim Verdampfen der grünen Lösung unter der Glocke der Luftpumpe, neben einem mit concentrirter Schwefelsäure gefüllten Gefäss, welches das verdampfende Wasser aufnimmt, hinterbleiben schön grün gefärbte Krystalle von mangansaurem Kali; sie zeigen dieselbe Form wie das schwefelsaure Kali; gewöhnlich sind sie mit weissen Krystallen von Kalihydrat vermengt, die man durch Auslesen von einander trennt. Man bringt die grünen Krystalle auf eine Platte von unglasirtem Porcellan, welches die anhängende Mutterlauge aufsaugt.

Die grünen Krystalle von mangansaurem Kali, $KO . MnO_3$, lösen sich in etwas concentrirter Kalilauge ohne Veränderung und lassen sich durch Verdunsten der Lösung wieder gewinnen. Löst man sie aber in reinem Wasser auf, so zersetzen sie sich sogleich, und man erhält eine schön roth gefärbte

Flüssigkeit und einen braunen Niederschlag von Manganhyperoxydhydrat. Die rothe Lösung enthält **übermangansaures Kali**, $KO . Mn_2O_7$. Die Zersetzung der Mangansäure in Uebermangansäure und Manganhyperoxyd geschieht nach der Gleichung:

$$3 MnO_3 = Mn_2O_7 + MnO_2.$$

Wegen dieser leichten Zersetzbarkeit der Mangansäure, selbst in ihrer Verbindung mit Kali, ist es unmöglich, sie für sich darzustellen.

Beim Erhitzen von Manganhyperoxyd mit Natron oder Baryt, in Gegenwart von Sauerstoff, erhält man mangansaures Natron oder Baryt. Letzteres Salz ist ein grünes, in Wasser fast unlösliches Pulver.

Behandelt man die durch Glühen von Manganhyperoxyd mit Kalihydrat erhaltene Masse eine Zeit lang mit kochendem Wasser, so erhält man eine intensiv violettroth gefärbte Flüssigkeit, welche nach dem Abdampfen in der Kochhitze, beim Erkalten tief rothe, fast schwarze Krystalle von übermangansaurem Kali absetzt. Am besten schmilzt man 1 Thl. Manganhyperoxyd mit $1/_2$ Thl. Kalihydrat und 1 Thl. Salpeter in einem irdenen Tiegel, glüht die Masse stark, so dass aller Salpeter zersetzt wird, kocht den Rückstand in einer Porcellanschale mit Wasser aus, und dampft die Lösung über freiem Feuer ein. Die concentrirte Lösung wird kurze Zeit ruhig stehen gelassen und von dem niedergefallenen Manganhyperoxydhydrat klar abgegossen, oder durch einen mit Asbest verstopften Trichter filtrirt. Sie liefert beim Erkalten lange, dunkelpurpurne Nadeln von übermangansaurem Kali, in Formen des rhombischen Krystallsystems, die mit überchlorsaurem Kali isomorph sind. Dieses Salz ist in Wasser nicht sehr leicht löslich; bei 15° C. lösen 16 Thle. Wasser 1 Thl. des Salzes; in der Wärme löst es sich weit reichlicher.

Die Uebermangansäure kann man in freiem Zustande in wässeriger Lösung erhalten; man versetzt übermangansauren Baryt tropfenweise mit Schwefelsäure, wobei sich der schwefelsaure Baryt abscheidet und die Uebermangansäure in Wasser gelöst bleibt. Die Lösung dieser Säure ist schön roth gefärbt, zersetzt sich aber schon in der Kälte bald.

Organische Stoffe zersetzen die mangansauren und übermangansauren Salze leicht, indem sie ihnen einen Theil des Sauerstoffs entziehen; man kann daher ihre Lösungen nicht durch Papier filtriren. Giesst man auf ein Papierfilter eine,

mit überschüssigem Kali versetzte, rothe Lösung von übermangansaurem Kali, so ist die durchlaufende Flüssigkeit gewöhnlich grün gefärbt und enthält mangansaures Kali. Eine verdünntere Lösung oder eine langsam filtrirende Lösung läuft häufig ganz entfärbt durch das Filter, dagegen färbt sich das Papier durch das in seinen Poren abgeschiedene Manganhyperoxydhydrat dunkelbraun.

Die Uebermangansäure gehört zu den stärksten Oxydationsmitteln, und man wendet sie daher häufig an. Aus Jodkalium scheidet sie leicht das Jod ab, welches zugesetzten Stärkekleister blau färbt. Aus Chlorwasserstoffsäure macht sie, jedoch erst beim Erwärmen, Chlor frei. Versetzt man daher eine Lösung von übermangansaurem Kali mit Chlorwasserstoffsäure, so wird die Uebermangansäure frei, ohne in der Kälte zerstört zu werden; auf Zusatz leicht oxydirbarer Stoffe tritt aber Entfärbung ein, unter Bildung von Einfach-Chlormangan. 1 Aeq. Uebermangansäure giebt hierbei 5 Aeq. Sauerstoff ab.

Die grüne Lösung des mangansauren Kalis wird, wie angegeben, beim Kochen unter Abscheidung von Manganhyperoxydhydrat roth, aber nur im Falle die Flüssigkeit nicht zu concentrirt ist. Diese Umwandlung des grünen mangansauren Kalis in rothes übermangansaures Kali findet auch in der Kälte ohne sichtbare Abscheidung von Manganhyperoxyd statt, wenn man die grüne Lösung mit einer sehr grossen Menge von Wasser versetzt; das mangansaure Kali verwandelt sich alsdann durch Aufnahme des in dem Wasser gelöst enthaltenen Sauerstoffs in übermangansaures Kali. Auch beim Stehen an der Luft wird, unter Aufnahme von Kohlensäure, die grüne Lösung allmälig roth gefärbt; augenblicklich geschieht dies durch Zusatz einer Mineralsäure. Dieser Farbenveränderungen wegen hat man das mangansaure Kali mineralisches Chamäleon genannt.

Manganoxydulsalze.

494. Die Salze des Manganoxyduls sind bald farblos, bald rosenroth gefärbt. Aus der Lösung derselben schlägt Kalilauge Manganoxydulhydrat in Gestalt weisser Flocken nieder, welche sich an der Luft schnell braun färben, besonders wenn man die Flüssigkeit schüttelt oder aus einem Gefäss in ein anderes giesst. Auch Ammoniak bringt in den Lösungen der Manganoxydulsalze einen weissen Niederschlag hervor, aber die Fällung ist, der nämlichen Ursache wie bei den Magnesiasalzen halber (472.), unvollständig. Enthält die Lösung überschüssige Säure, so wird diese auf Zusatz von Ammoniak zuerst gesättigt, und das entstandene Ammoniaksalz vereinigt sich mit dem Mangansalz zu einer durch Ammoniak nicht fällbaren Verbindung. Setzt man einen Ueberschuss von Ammoniak zu einer neutralen Auflösung eines Manganoxydulsalzes, so löst sich der zu Anfang entstandene Niederschlag von Manganoxydulhydrat grösstentheils wieder auf, so lange er wenigstens noch nicht braun geworden ist, denn das Manganoxyd ist in Ammoniak nicht löslich. Die Lösung von Manganoxydul in Ammoniak nimmt beim Stehen an der Luft Sauerstoff aus derselben auf, und alles Mangan scheidet sich in der Form von Manganoxydoxydulhydrat daraus ab.

Kohlensaures Kali, Natron oder Ammoniak geben mit Manganoxydulsalzen einen schmutzig weissen Niederschlag von kohlensaurem Manganoxydul, der sich nicht leicht höher oxydirt. Ferrocyankalium fällt sie röthlich. Durch Schwefelwasserstoff werden die Manganoxydulsalze nicht gefällt, sobald sie etwas freie Säure enthalten, weil das Schwefelmangan von verdünnten Säuren leicht zersetzt wird. Schwefelwasserstoff-Ammoniak (Schwefelammonium) fällt dagegen die Lösungen fleischroth.

Die Manganoxydulsalze geben beim Erhitzen mit Borax in der äusseren Löthrohrflamme ein violettes Glas, das in der inneren Flamme farblos wird. Mit Soda auf Platinblech erhitzt geben sie eine grüne Masse.

Erhitzt man sie mit Salpetersäure und fügt Bleihyperoxyd zu, so erhält man eine purpurrothe Lösung (von salpetersaurem Manganoxyd).

Schwefelsaures Manganoxydul.

495. Beim Kochen von Manganhyperoxyd mit concentrirter Schwefelsäure erhält man unter Entwickelung von Sauerstoffgas schwefelsaures Manganoxydul, $MnO . SO_3$, in Lösung; man kann zur Darstellung dieses Salzes auch zweckmässig die bei der Bereitung des Sauerstoffgases durch Glühen von Manganhyperoxyd erhaltenen Rückstände anwenden.

Das schwefelsaure Manganoxydul krystallisirt in sehr verschiedenen Krystallformen und mit abweichendem Wassergehalt, je nach der bei der Krystallisation stattfindenden Temperatur. Unter $+ 15^0$ C. krystallisirt es in der Form des Eisenvitriols mit 7 Aeq. Krystallwasser, zwischen $+ 15^0$ und 30^0 C. in der Form des Kupfervitriols mit 5 Aeq. Wasser.

Mit schwefelsaurem Kali und Ammoniumoxyd bildet es Doppelsalze, welche mit den entsprechenden Magnesia-Doppelsalzen (466.) isomorph sind.

Kohlensaures Manganoxydul.

496. Das kohlensaure Manganoxydul, $MnO . CO_2$, kommt in der Natur in Rhomboëdern, ähnlich dem Kalkspath, vor. Die Mineralogen nennen es Manganspath. Man erhält es auch durch Fällen einer Manganoxydullösung mit kohlensaurem Kali als schmutzig weisses Pulver. In kohlensäurehaltigem Wasser ist es löslich. Die übrigen löslichen Manganoxydulsalze lassen sich leicht durch Auflösen von kohlensaurem Manganoxydul in Säuren darstellen.

Oxalsaures Manganoxydul.

497. Es fällt beim Vermischen der Lösungen von schwefelsaurem Manganoxydul und Oxalsäure als weisses Krystallpulver nieder; seine Zusammensetzung ist $MnO . C_2O_3 + 2 HO$.

Manganoxydsalze.

498. Das Manganoxyd vereinigt sich mit den Säuren zu sehr unbeständigen Salzen, welche häufig schon durch Wasser

zersetzt werden. Erhitzt man feinzertheiltes Manganhyperoxyd mit Schwefelsäurehydrat auf 130⁰ bis 140⁰ C., so entweicht Sauerstoffgas und es scheidet sich schwefelsaures Manganoxyd, $Mn_2O_3 . 3SO_3$, als tief grünes Pulver ab; die beigemengte Schwefelsäure lässt man von Bimsstein absorbiren. Das Salz ist fast unlöslich in concentrirter Schwefelsäure und wird von Wasser zersetzt. Nicht viel beständiger sind die Doppelsalze, welche man durch Zusatz von schwefelsaurem Kali oder schwefelsaurem Ammoniak, Auflösen in Wasser und Eindampfen zur Krystallisation in roth oder violett gefärbten regulären Octaëdern erhält. Ihre Zusammensetzung entspricht der des Alauns: $KO . SO_3 + Mn_2O_3 . 3SO_3 + 24HO$ und $NH_4O . SO_3 + Mn_2O_3 . 3SO_3 + 24HO$.

Alle Stoffe, welche begierig Sauerstoff aufnehmen, verwandeln das schwefelsaure Manganoxyd in schwefelsaures Manganoxydul und entfärben daher die Lösung desselben. Man wendet diese Eigenschaft zuweilen in den Laboratorien an, um zu sehen, ob manche Körper völlig oxydirt sind, z. B. zur Nachweisung von schwefliger Säure in Schwefelsäure, oder von salpetriger Säure in Salpetersäure.

Chlormangan.

499. Das Einfach-Chlormangan stellt man durch Erwärmen des Manganhyperoxyds mit Chlorwasserstoffsäure dar, wobei Chlor entweicht; beim Abdampfen erhält man farblose oder rosenrothe Krystalle von wasserhaltigem Chlormangan, $MnCl + 4HO$, die beim Glühen alles Wasser verlieren und zu einer beim Erkalten krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit schmelzen. Es ist in Wasser und in Alkohol sehr leicht löslich.

Durch Auflösen von Manganoxydhydrat in Chlorwasserstoffsäure erhält man eine rothe Lösung von Anderthalbfach-Chlormangan, Mn_2Cl_3, welche beim Erhitzen, unter Entwickelung von Chlor, sich in Einfach-Chlormangan verwandelt.

Eisen.

Aequivalent: Fe = 28.

500. Das Eisen ist wegen seiner zahlreichen Anwendungen in den Gewerben das wichtigste aller Metalle. Man verwendet es in drei verschiedenen Zuständen:

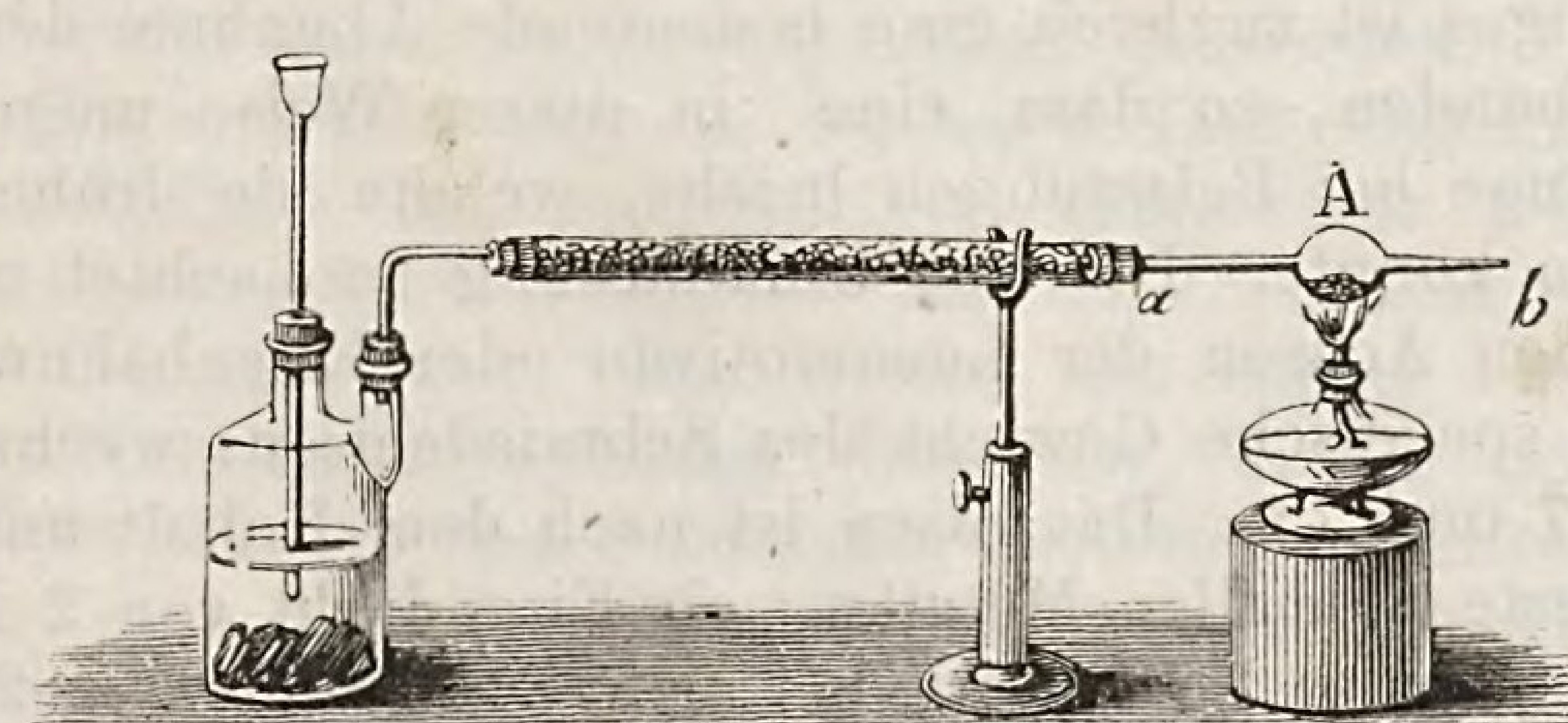
1. als Schmiedeeisen,
2. als Stahl,
3. als Gusseisen.

Stahl und Gusseisen sind Verbindungen von kleinen, wechselnden Mengen von Kohle und Kiesel mit Eisen.

Das käufliche Schmiedeeisen, oder weiche Eisen, ist noch kein chemisch reines Eisen, sondern es enthält noch eine sehr kleine Menge von Kohle, und häufig etwas Kiesel, Schwefel und Phosphor, welche auf die Güte desselben von grossem Einfluss sind. Das beste Eisen nähert sich mehr dem reinen Eisen; am reinsten ist das zu Claviersaiten verwendete Eisen, weil nur ein sehr reines Eisen sich zu feinem Draht ausziehen lässt.

Um ganz reines Eisen darzustellen, reducirt man Eisenoxyd in Wasserstoffgas. Die Reduction des Eisenoxyds findet schon bei ziemlich niedriger Temperatur, nämlich der dunkeln Rothglühhitze, statt, und lässt sich in der Kugelröhre *A* (Fig. 141), die man mit einer Weingeistlampe erhitzt und durch

Fig. 141.



welche man einen Strom von trocknem Wasserstoffgas leitet, bewerkstelligen. Das Eisen hinterbleibt hierbei in Gestalt

eines schwarzgrauen Pulvers, welches man nur aufbewahren kann, wenn man die noch mit Wasserstoffgas gefüllte Röhre bei *a* und *b* vor der Lampe zuschmilzt. Das feinzertheilte Eisen, wie man es durch Reduction des Oxyds erhält, zieht nämlich so schnell Sauerstoffgas an, und verbindet sich damit bei gewöhnlicher Temperatur, dass es, an die Luft gebracht, sich sogleich entzündet. Nimmt man die Reduction dagegen in einer hohen Temperatur durch Erhitzen in einer Porcellanröhre vor, so verdichtet sich das metallische Eisen, nimmt Metallglanz an, und oxydirt sich in trockner Luft nicht mehr.

Vollkommen reines Eisen erhält man auch durch Erhitzen von Einfach-Chloreisen in einer Glasröhre, durch welche man Wasserstoffgas leitet. Das Eisen überzieht dabei die Wand des Glases mit einer spiegelnden, glänzenden Schicht, in welcher man zuweilen kleine, vollkommen ausgebildete Würfel wahrnimmt.

Das Gefüge des käuflichen Eisens ist, je nach der Art seiner Bearbeitung, sehr verschieden. Das reine, gehämmerte und nach allen Richtungen ausgedehnte Eisen besteht aus kleinen, glänzenden Körnern; wenn es aber zu Stangen ausgedehnt wurde, so zeigt es ein sehr entschieden faseriges Gefüge, das man durch Biegen und Zerbrechen der Stange leicht sehen kann. Dieses faserige Gefüge wird sehr geschätzt, weil das Eisen alsdann eine weit grössere Zähigkeit als das körnige Eisen besitzt. Das faserige Eisen behält indessen seine Structur nicht unverändert bei, sondern es nimmt nach längerer Zeit ein körniges Gefüge an, besonders schnell, wenn die Eisenstange häufig in Schwingungen versetzt wird, wie dies z. B. bei den Hängebrücken geschieht. Mit dieser Aenderung des Gefüges ist zugleich eine bedeutende Abnahme der Festigkeit verbunden, so dass eine in dieser Weise umgeänderte Eisenstange bei Belastungen bricht, welche sie früher leicht aushalten konnte. Dieselbe Umänderung beobachtet man häufig bei den Achsen der Locomotiven oder Eisenbahnwaggons.

Das specifische Gewicht des Schmiedeeisens wechselt zwischen 7,7 und 7,9. Das Eisen ist nach dem Kobalt und Nickel das zäheste von allen Metallen: ein Eisendraht von 2 Millimeter Durchmesser bricht erst bei einer Belastung von 250 Kilogrammen.

Das Eisen schmilzt erst in der höchsten, durch einen Windofen erreichbaren Temperatur; das Schmelzen findet leichter statt, wenn es sich mit Kohle verbinden kann. Beim Er-

kalten wird das geschmolzene Eisen zuerst zähe und krystallisirt daher nur schwierig. In der Weissglühhitze wird es so weich, dass es unter dem Hammer in alle Formen gebracht werden kann. Eine sehr wichtige Eigenschaft des Eisens ist die, sich schweissen zu lassen; zwei weissglühende Eisenstücke lassen sich, ohne ein anderes Metall dazwischen zu bringen, zu einem einzigen Stück vereinigen, wenn man reine Flächen derselben über einander legt und darauf schlägt. Da aber das Eisen beim Glühen an der Luft sich oxydirt, so bringt der Schmied gewöhnlich zwischen die zu schweissenden Eisenstangen etwas Sand; die Kieselsäure vereinigt sich nämlich mit dem Eisenoxydul zu einem leicht schmelzbaren Salze, welches auf der Oberfläche eine Art Firniss bildet und die weitere Oxydation verhindert; durch den Schlag des Hammers wird es in flüssiger Form ausgepresst.

Eisen, Kobalt und Nickel sind die einzigen, bei gewöhnlicher Temperatur stark magnetischen Metalle. Ein Stück reines Eisen wird in Berührung mit einem Magneten sogleich selbst zum Magnet; aber die magnetischen Eigenschaften verschwinden schnell, sobald man den Magneten entfernt. Ist das Eisen aber mit ein wenig Kohlenstoff verbunden, ist es gestählt, so entwickelt sich der Magnetismus zwar langsamer in ihm, hält aber auch nach Wegnahme des Magneten mehr oder weniger lange Zeit an. Ein gegen einen Magneten geriebenes Stahlstück erhält dauernd magnetische Eigenschaften, und wird zu einem wahren Magneten. Die magnetischen Eigenschaften des Eisens nehmen mit der Temperatur rasch ab, und eine zum Glühen erhitzte Eisenkugel äussert auf eine Magnetnadel keine Wirkung mehr; beim Erkalten erhält sie aber wieder die Eigenschaft, magnetisch zu werden.

Das Eisen erhält sich in trockner Luft oder in trocknem Sauerstoffgas bei gewöhnlicher Temperatur unendlich lange, an feuchter Luft erleidet es bald eine Veränderung und überzieht sich mit Rost. Das Rosten des Eisens besteht in einer oberflächlichen Oxydation desselben, welche besonders leicht bei Gegenwart von Kohlensäure erfolgt, wie dies in der atmosphärischen Luft der Fall ist. Unter dem gleichzeitigen Einfluss von Kohlensäure, Sauerstoff und Wasser verwandelt sich das Eisen in kohlensaures Eisenoxydul: dieses nimmt aber noch mehr Sauerstoff auf und geht in Eisenoxydhydrat über. Die hierbei freiwerdende Kohlensäure begünstigt die Oxydation einer neuen Menge von metallischem Eisen. Das Eisen

und die dünne, auf der Oberfläche gebildete Oxydschicht bilden die zwei Elemente eines Volta'schen Paares, worin das Eisen elektropositiv ist, und hierdurch zu dem Sauerstoff hinreichende Verwandtschaft erhält, um das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur zu zersetzen. Der Rost enthält fast immer eine kleine Menge von Ammoniak, welche man durch Erhitzen mit Kali leicht nachweisen kann. Das Eisenoxydhydrat zieht nämlich, ähnlich wie andere poröse Stoffe, das in der Luft stets enthaltene Ammoniak an und verdichtet es.

In gewöhnlichem Wasser rostet das Eisen schnell, aber es verändert sich nur wenig in Wasser, welches einige Tausendstel kohlensaures Kali oder Natron enthält. Seit einigen Jahren weiss man das Eisen durch Ueberziehen mit einer sehr dünnen Schicht von metallischem Zink vor dem Rosten zu schützen. Man nennt dieses verzinkte Eisen galvanisirtes Eisen. Wir haben (242.) die Erklärung dieser Thatsache gegeben.

Das zum Rothglühen erhitzte Eisen oxydirt sich rasch an der Luft und bedeckt sich mit einer schwarzen Oxydhaut, die unter dem Schlag des Hammers abspringt. Auf dieser leichten Verbrennlichkeit beruht die Eigenschaft desselben, beim Schlagen gegen einen Feuerstein Funken zu geben. Es werden hierbei kleine Theilchen abgestossen, welche, durch die heftige Reibung erhitzt, verbrennen und dann leicht verbrennliche Körper, wie Zunder, entzünden können. Schlägt man mit einem Stahl längere Zeit über einem weissen Blatt Papier gegen einen harten Stein, so sammeln sich darauf viele kleine schwarze Schuppen an, die von dem Magnet angezogen werden, und magnetisches Eisenoxyd sind.

Das Eisen wird von Chlorwasserstoffsäure leicht angegriffen; es entwickelt sich Wasserstoffgas und die Lösung enthält Einfach-Chloreisen. In ähnlicher Weise löst verdünnte Schwefelsäure das Eisen unter Entwickelung von Wasserstoff in der Kälte auf. Auch die concentrirte Schwefelsäure greift es in der Wärme an, aber hierbei entweicht schweflige Säure. Von Salpetersäure wird das Eisen unter lebhafter Entwickelung rother Dämpfe aufgelöst; ist die Säure hinreichend verdünnt, so entwickelt sich kein Gas, es entsteht dann aber gleichzeitig mit salpetersaurem Eisenoxydul salpetersaures Ammoniak (115.).

Verbindungen des Eisens mit Sauerstoff.

501. Man kennt drei Verbindungen des Eisens mit Sauerstoff:

1. Das Eisenoxydul, FeO, eine starke, mit vielen Oxyden von der allgemeinen Formel RO isomorphe Basis.
2. Das Eisenoxyd, Fe_2O_3, eine schwache, mit der Alaunerde und den anderen Oxyden von der Formel R_2O_3 isomorphe Basis.
3. Die Eisensäure, FeO_3, welche der Mangansäure entspricht.

Eine vierte Verbindung von Eisen mit Sauerstoff hat die Formel Fe_3O_4; sie muss als eine Verbindung von Eisenoxyd mit Eisenoxydul, $FeO \cdot Fe_2O_3$, betrachtet werden.

Eisenoxydul: FeO.

502. Das Eisenoxydul konnte bis jetzt in ganz reinem Zustande noch nicht dargestellt werden. Lässt man eine zum Glühen erhitzte Eisenstange an der Luft langsam erkalten, so oxydirt sie sich an der Oberfläche und überzieht sich mit einer schwarzen, metallartig glänzenden Haut, die beim Schlag des Hammers abspringt, weshalb man sie Eisen-Hammerschlag nennt. Beim Betrachten der schmalen Seite eines etwas dicken Stückes dieses Hammerschlags mit der Loupe sieht man, dass es aus mehreren über einander gelagerten Schichten besteht, deren äusserste nahezu die Zusammensetzung des Eisenoxydoxyduls, Fe_3O_4, besitzt, während die innere, dem Metall zunächst liegende Schicht sich in der Zusammensetzung dem Eisenoxydul nähert.

Beim Erhitzen von oxalsaurem Eisenoxydul bei abgehaltener Luft erhält man ein Gemenge von Eisenoxydul und einer gewissen Menge von metallischem Eisen.

In der Lösung der Eisenoxydulsalze entsteht auf Zusatz von Kalilauge ein weisser Niederschlag von Eisenoxydulhydrat, $FeO \cdot HO$, welcher sehr rasch, unter Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft, eine grüne Färbung annimmt. Nimmt man die Fällung in kochender Lösung vor und erhält die

Flüssigkeit längere Zeit im Kochen, so färbt sich der weisse Niederschlag schwarz, indem er sein Hydratwasser verliert, aber er zieht so rasch Sauerstoff an, dass man ihn nicht unverändert sammeln kann; er zersetzt sogar das Wasser in der Kochhitze und verwandelt sich in Eisenoxydoxydul.

Das Eisenoxydul färbt die Glasflüsse dunkelgrün; das Glas unserer gewöhnlichen Flaschen verdankt diesem Oxyd seine Farbe.

Eisenoxyd: Fe_2O_3.

503. Das Eisenoxyd kommt in der Natur sowohl für sich, als auch mit Wasser verbunden, sehr häufig vor. Das wasserfreie Eisenoxyd bildet glatte, metallisch glänzende, fast schwarze Krystalle des hexagonalen Systems, deren Pulver braunroth gefärbt ist. Die Mineralogen nennen es Eisenglanz; derselbe findet sich in Gängen der älteren Gesteine. In den Spalten vulkanischer Laven kommt häufig Eisenoxyd in dünnen, sehr glänzenden sechsseitigen Blättchen krystallisirt vor und heisst alsdann Eisenglimmer.

Das Eisenoxyd findet sich auch im amorphen Zustande, und zwar in mächtigen Lagern; es besitzt darin eine rothe Farbe, die Mineralogen nennen es Rotheisenstein.

Man stellt das Eisenoxyd künstlich durch Glühen von schwefelsaurem Eisenoxydul dar, wobei wasserfreie Schwefelsäure und schweflige Säure entweichen, und das Eisenoxyd als rothes Pulver hinterbleibt:

$$2(FeO \,.\, SO_3) = Fe_2O_3 + SO_3 + SO_2.$$

Das auf diese Weise dargestellte Eisenoxyd führt in den Gewerben den Namen Kolkothar oder *Caput mortuum*. Es wird in der Oelmalerei, sowie zum Poliren von Silberwaaren oder von Spiegeln angewendet.

Man erhält das Eisenoxyd in kleinen Blättchen krystallisirt, wenn man in einem Tiegel 1 Thl. schwefelsaures Eisenoxydul mit 3 Thln. Kochsalz zum Glühen erhitzt; beim Auslaugen mit Wasser hinterbleibt das Eisenoxyd.

Eisenoxydhydrat.

504. Das Eisenoxydhydrat erhält man durch Fällen einer Eisenoxydsalzlösung mit Kali oder Ammoniak als voluminösen rothbraunen Niederschlag. Der durch Kali erhaltene Niederschlag bindet immer ein wenig Alkali, welches nur durch

lange fortgesetztes Kochen mit Wasser zu entziehen ist. Man kann zur Fällung auch kohlensaures Alkali anwenden, und erhält hierdurch ebenfalls Eisenoxydhydrat.

Der Brauneisenstein ist ein Mineral von der Zusammensetzung: $2 Fe_2O_3 + 3 HO$.

Das Eisenoxyd färbt die Glasflüsse röthlich-gelb, aber weniger intensiv als Eisenoxydul, so dass ein durch wenig Eisenoxydul dunkelgrün gefärbtes Glas nur wenig gefärbt erscheint, wenn man das Eisenoxydul darin in Eisenoxyd überführt.

Eisenoxydoxydul: Fe_3O_4.

505. In der Natur kommt diese Eisenverbindung in vollkommen ausgebildeten regelmässigen Octaëdern vor, welche einen starken Metallglanz besitzen. Die Mineralogen nennen es Magneteisen, weil es in hohem Grade magnetisch ist; der natürliche Magnet ist dasselbe Mineral. Es findet sich zuweilen in compacten, sehr ausgedehnten Massen, und bildet namentlich in Norwegen und Schweden grosse Lager, aus welchen man das beste Eisen gewinnt.

Beim Verbrennen des Eisens in hoher Temperatur an der Luft oder im Sauerstoffgas, z. B. in dem (42.) beschriebenen Versuch, bildet sich stets dieses Oxyd. Am besten stellt man das Eisenoxydoxydul in dem Laboratorium durch Erhitzen von Eisendraht in einem Porcellanrohr dar, durch welches man einen Strom von Wasserdampf leitet, wie in dem (46.) beschriebenen Versuch. Die Oberfläche des Eisens überzieht sich hierbei mit unzähligen kleinen, sehr glänzenden Krystallen von Magneteisen, die man unter der Loupe als regelmässige Octaëder erkennt.

Man kann auch dieses Oxyd in Verbindung mit Wasser darstellen: man löst Magneteisen in Chlorwasserstoffsäure auf und giesst diese Lösung in einen grossen Ueberschuss von Ammoniak, wodurch ein grüner Niederschlag entsteht, der beim Kochen in der Flüssigkeit schwarz und körnig wird, und sich hierauf an der Luft ohne Veränderung hält. Dieses Hydrat ist, wie das wasserfreie Eisenoxydoxydul, magnetisch.

Das Magneteisen verhält sich nicht wie ein eigenthümliches Oxyd, sondern wie eine Verbindung von Eisenoxyd mit Eisenoxydul, $FeO . Fe_2O_3$, entsprechend dem Manganoxydoxydul, $MnO . Mn_2O_3$.

Löst man das Magneteisen in Chlorwasserstoffsäure auf,

so verhält sich die Lösung wie ein Gemenge von Eisenoxydulsalz und Eisenoxydsalz; giesst man nämlich ein Alkali tropfenweise hinzu, so entsteht zuerst ein Niederschlag von Eisenoxydhydrat, hierauf von Eisenoxydulhydrat; man muss daher, um beide Oxyde verbunden zu erhalten, umgekehrt verfahren, und die Lösung des Magneteisens in die alkalische Flüssigkeit giessen.

Eisensäure: FeO_3.

506. Die dritte Verbindung des Eisens mit Sauerstoff besitzt saure Eigenschaften; sie entspricht der Mangansäure, und entsteht unter ähnlichen Umständen wie diese. Wirft man in einen glühenden Tiegel ein inniges Gemenge von Eisen und Salpeter, so erhält man beim Auslaugen der erkalteten Masse mit Wasser eine schön roth gefärbte Lösung von eisensaurem Kali. Auch beim Einleiten von Chlor in concentrirte Kalilauge, in welcher Eisenoxydhydrat vertheilt ist, entsteht eisensaures Kali, welches sich als schwarzes Pulver abscheidet. Dasselbe ist noch weit unbeständiger als das mangansaure Kali, und zerfällt sehr leicht unter Entwickelung von Sauerstoff und Abscheidung von Eisenoxydhydrat.

Eisenoxydulsalze.

507. Die Eisenoxydulsalze sind im wasserhaltigen Zustande hellgrün gefärbt, werden aber fast ganz weiss, wenn sie das Wasser verlieren; auch ihre Lösungen sind hellgrün. Sie besitzen einen zusammenziehenden, metallischen Geschmack. Kali oder Natron bringen in den Lösungen einen weissen Niederschlag hervor, der an der Luft sich augenblicklich grün färbt, bei längerem Stehen aber sich in Eisenoxydhydrat verwandelt und rostfarbig wird.

Durch diese Reaction unterscheiden sich die Eisenoxydulsalze von den Manganoxydulsalzen, weil der in den letzteren durch ein Alkali bewirkte weisse Niederschlag an der Luft, ohne vorher grün zu werden, eine braune Farbe annimmt.

Gegen Ammoniak verhalten sich die Eisenoxydulsalze ähnlich wie die Manganoxydulsalze (494.); überschüssiges Ammoniak löst das anfangs gefällte Eisenoxydul wieder auf, aber

durch Aufnahme von Sauerstoff trübt sich die Lösung bald und scheidet Eisenoxydhydrat ab.

Giesst man in eine kalte Lösung eines Eisenoxydulsalzes kohlensaures Alkali, so entsteht ein weisser Niederschlag von kohlensaurem Eisenoxydul, der sehr geringe Beständigkeit besitzt, und bei Zutritt von Sauerstoff sich unter Abgabe der Kohlensäure in Eisenoxydhydrat umwandelt.

Schwefelwasserstoff fällt die Eisenoxydulsalze, wenn sie etwas freie Säure enthalten, nicht, aber mit Schwefelammonium geben sie einen schwarzen Niederschlag.

Das Ferrocyankalium giebt einen weissen, an der Luft unter Aufnahme von Sauerstoff schnell blau werdenden Niederschlag.

Das Ferridcyankalium giebt mit Eisenoxydulsalzen sogleich einen dunkelblauen Niederschlag.

Phosphorsaures Natron bringt in Eisenoxydullösungen einen weissen Niederschlag hervor, der mit der Zeit blaugrünlich wird.

Arsensaures Kali giebt einen weissen, an der Luft grün werdenden Niederschlag.

Gerbstofflösung fällt die Eisenoxydulsalze nicht, aber die Flüssigkeit schwärzt sich schnell an der Luft.

Oxalsaures Kali fällt aus Eisenoxydulsalzen ein hellgelbes, oft krystallinisches Pulver von oxalsaurem Eisenoxydul, $FeO . C_2O_3 + 2HO$, das in Wasser sehr wenig löslich ist.

Schwefelsaures Eisenoxydul.

508. Das schwefelsaure Eisenoxydul ist das wichtigste aller Eisenoxydulsalze; es wird in den Gewerben unter dem Namen Eisenvitriol oder grüner Vitriol häufig angewendet. In den Laboratorien stellt man es durch Auflösen von Eisen in verdünnter Schwefelsäure dar, wobei Wasserstoffgas entweicht. In den Fabriken bereitet man den Eisenvitriol seltener durch Auflösen von altem Eisen in Schwefelsäure, gewöhnlich wendet man dazu das natürlich vorkommende Schwefeleisen, den Eisenkies, an.

Der Eisenkies kommt in der Natur sehr häufig vor, aber man kann ihn nicht zur Gewinnung von Eisen brauchen, weil diese zu kostspielig wäre, und doch nur schlechte Eisensorten geben würde; da aber die Eisenkiesel gewöhnlich einige Procente Schwefelkupfer enthalten, so gewinnt man das Kupfer aus ihnen. Man muss sie hierzu rösten, wobei der Schwefel und die Metalle sich oxydiren; ein grosser Theil des Schwe-

fels geht als schweflige Säure weg, ein anderer Theil verwandelt sich in Schwefelsäure, welche sich mit den Metalloxyden vereinigt; die gebildeten schwefelsauren Salze werden mit Wasser ausgelaugt.

An manchen Orten benutzt man den Eisenkies auch zur Gewinnung von Schwefel, indem man ihn in Retorten glüht, wobei ein Theil des Schwefels überdestillirt und im Rückstande ein Schwefeleisen von der Zusammensetzung des Magnetkieses bleibt, welches an feuchter Luft leicht Sauerstoff aufnimmt und sich in schwefelsaures Eisenoxydul verwandelt.

An anderen Orten findet man Schiefer, welche von einer Menge kleiner Eisenkieskrystalle durchsetzt sind; dieselben sind häufig so leicht oxydirbar, dass sie an der Luft in kurzer Zeit zerfallen, indem das Schwefeleisen in schwefelsaures Eisenoxydul sich verwandelt. Der beigemengte Thon ist selbst mehr oder weniger leicht zersetzbar und liefert schwefelsaure Alaunerde. Die beiden schwefelsauren Salze werden durch Behandlung mit Wasser in Lösung erhalten (477.).

Die Vitriollaugen werden in Bleigefässen abgedampft, und wenn sie hinreichend concentrirt sind, in ein grosses Gefäss gebracht, worin sie sich durch ruhiges Stehen klären; die hell gewordene Flüssigkeit wird in die Krystallisirgefässe fliessen gelassen.

Das käufliche schwefelsaure Eisenoxydul ist häufig auf seiner Oberfläche durch basisch schwefelsaures Eisenoxyd rostfarbig; man reinigt es durch Auflösen in Wasser und Kochen mit Eisenfeile, wodurch alles Eisenoxyd in Eisenoxydul zurückgeführt wird. Das schwefelsaure Eisenoxydul krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur in monoklinometrischen Formen mit 7 Aeq. Krystallwasser: $FeO \cdot SO_3 + 7\,HO$; lässt man es aber bei 80° C. krystallisiren, so nimmt es nur 4 Aeq. Wasser auf. Aus überschüssige Säure enthaltenden Lösungen krystallisirt es leicht mit 5 Aeq. Wasser in der Form des Kupfervitriols (570.). Es verliert leicht 6 Aeq. Wasser; um aber das letzte Aeq. Wasser zu entfernen, muss man es auf 300° C. erhitzen, wodurch es wasserfrei als weisses Pulver hinterbleibt. Bei stärkerem Erhitzen verwandelt es sich unter Entwickelung von schwefliger Säure und Schwefelsäure in Eisenoxyd (503.).

Kohlensaures Eisenoxydul.

509. Das kohlensaure Eisenoxydul, $FeO \cdot CO_2$, kommt in der Natur in Rhomboëdern, ähnlich denen des Kalkspaths, vor; man

nennt dieses werthvolle Mineral Spatheisenstein. Beim Erhitzen in einer thönernen Retorte entwickelt sich aus dem Spatheisenstein ein Gemenge von Kohlensäure und Kohlenoxydgas, und im Rückstande bleibt Eisenoxydoxydul.

Durch doppelte Zersetzung lässt es sich nicht rein darstellen (507.).

Das kohlensaure Eisenoxydul ist in kohlensäurehaltigem Wasser löslich, weshalb man es in einzelnen Mineralquellen (Stahlwasser) gelöst findet. An dem Rande solcher Quellen scheidet sich stets Eisenoxydhydrat, gemengt mit anderen Stoffen, als Eisenocker aus.

Eisenoxydsalze.

510. Man stellt diese Salze durch Auflösen von Eisenoxydhydrat in Säuren, oder durch Oxydation der Eisenoxydulsalze bei Gegenwart von Säuren, dar.

Erhitzt man z. B. schwefelsaures Eisenoxydul mit Salpetersäure, so verwandelt es sich unter Entwickelung rother Dämpfe in schwefelsaures Eisenoxyd. Die Lösung färbt sich hierbei anfangs dunkelbraun, weil das entstehende Stickstoffoxyd von noch unzersetztem schwefelsaurem Eisenoxydul mit brauner Farbe absorbirt wird (135.). Das schwefelsaure Eisenoxydul, $FeO \cdot SO_3$, kann sich nicht in neutrales schwefelsaures Eisenoxyd, $Fe_2O_3 \cdot 3\,SO_3$, verwandeln, wenn man nicht noch Schwefelsäure zusetzt. Man führt die Eisenoxydulsalze auch dadurch in Eisenoxydsalze über, dass man in ihre Lösung bei Gegenwart von überschüssiger Säure Chlorgas leitet.

Die Eisenoxydulsalze werden bei gewöhnlicher Temperatur in sauren Lösungen durch übermangansaures Kali leicht in Eisenoxydsalze verwandelt:

$$10(FeO \cdot SO_3) + 8\,SO_3 + KO \cdot Mn_2O_7 = 5(Fe_2O_3 \cdot 3\,SO_3) + KO \cdot SO_3 + 2\,(MnO \cdot SO_3).$$

Man wendet diese Zersetzung zur quantitativen Bestimmung der in einer Lösung enthaltenen Menge von Eisenoxydul an, indem man überschüssige Säure (Schwefelsäure oder Salzsäure) zusetzt, und hierauf aus einer Bürette allmälig eine Auflösung von übermangansaurem Kali von bekanntem Gehalt

zutropft, so lange noch die rothe Farbe der Uebermangansäure verschwindet. Sobald ein Tropfen der Uebermangansäurelösung im Ueberschuss zugegen ist, nimmt die Flüssigkeit eine röthliche Farbe an. Man erkennt hierdurch, dass sämmtliches Eisenoxydul in Eisenoxyd übergeführt ist, und hat an der Menge der verbrauchten Manganlösung ein Maass für die Quantität des vorhanden gewesenen Eisenoxyduls.

Bringt man die Lösungen des Eisenoxyds mit metallischem Eisen oder Zink, mit schwefliger Säure oder Schwefelwasserstoff zusammen, so verwandelt sich das Eisenoxyd (besonders leicht beim Erwärmen) in Eisenoxydul:

$$Fe_2O_3 \,.\, 3SO_3 + HS = 2(FeO \,.\, SO_3) + SO_3 \,.\, HO + S.$$

Das schwefelsaure Eisenoxyd bildet mit dem schwefelsauren Kali oder Ammoniak eine dem gewöhnlichen Alaun entsprechende Verbindung:

$$KO \,.\, SO_3 + Fe_2O_3 \,.\, 3SO_3 + 24HO.$$

Sie krystallisirt in farblosen, regulären Octaëdern, und man erhält sie beim Verdampfen der vermengten Lösungen von schwefelsaurem Eisenoxyd und schwefelsaurem Kali in niedriger Temperatur; beim Abdampfen in der Wärme wird der Eisenalaun leicht zersetzt.

Die neutralen Eisenoxydsalze sind grossentheils farblos, die basischen meist gelb oder roth gefärbt; in Wasser lösen sie sich mit gelber Farbe, die um so dunkeler wird, je mehr sich die Lösung der Neutralität nähert; auf Zusatz von wenig Kali wird die Lösung braunroth gefärbt.

Das oxalsaure Eisenoxyd ist nicht in Wasser, aber in verdünnter Oxalsäure löslich; mit oxalsauren Alkalien bildet es in Wasser lösliche Doppelsalze, von welchen das oxalsaure Eisenoxyd-Natron, $3(NaO \,.\, C_2O_3) + Fe_2O_3 \,.\, 3C_2O_3 + 6HO$, besonders leicht in grossen smaragdgrünen Krystallen erhalten wird.

511. Die fixen Alkalien und Ammoniak bringen in diesen Lösungen einen braunen Niederschlag von Eisenoxydhydrat hervor, welcher im überschüssigen Alkali sich nicht löst.

In gleicher Weise geben die kohlensauren Alkalien einen Niederschlag von Eisenoxydhydrat.

Schwefelwasserstoff bewirkt in den Eisenoxydlösungen einen weissen, fein zertheilten Niederschlag von Schwefel (510.). Die Schwefelalkalimetalle geben eine braune Fällung.

Ferrocyankalium bringt einen schön blau gefärbten Niederschlag hervor.

Das Ferridcyankalium fällt Eisenoxydsalze nicht. Durch die beiden letzten Reagentien lassen sich daher die Eisenoxydsalze und die Eisenoxydulsalze leicht erkennen und von einander unterscheiden.

Phosphorsaures Natron giebt mit Eisenoxydsalzen einen schmutzig weissen Niederschlag ($Fe_2O_3 . PO_5$), der in Essigsäure unlöslich, in stärkeren Mineralsäuren aber löslich ist.

Gerbstofflösung bringt in Eisenoxydlösung einen schwarzen Niederschlag hervor (Tinte).

Die neutralen Salze des Eisenoxyds zerfallen bei der Behandlung mit Wasser häufig in ein unlösliches basisches Salz und ein sich auflösendes saures Salz. Besonders leicht geschieht diese Zersetzung beim Kochen, und das essigsaure Eisenoxyd lässt beim Kochen sämmtliches Eisenoxyd als basisches Salz fallen, während freie Essigsäure in der Flüssigkeit bleibt.

Verbindungen des Eisens mit Schwefel.

512. Man kennt mehrere Verbindungen des Eisens mit Schwefel.

Einfach-Schwefeleisen: FeS. Durch directe Vereinigung von Schwefel mit Eisen entsteht stets Einfach-Schwefeleisen. Macht man einen Eisenstab weissglühend und taucht ihn in geschmolzenen Schwefel, so findet unter starker Wärmeentwickelung eine Verbindung beider Stoffe statt, und auf dem Boden des Tiegels sammelt sich das geschmolzene Schwefeleisen an. Man stellt aber das Schwefeleisen einfacher durch Glühen eines Gemenges von Schwefel und Eisenfeile in einem irdenen Tiegel dar. Das Einfach-Schwefeleisen verbindet sich leicht mit mehr metallischem Eisen; diese Verbindungen werden bei mehreren metallurgischen Processen erhalten.

Eine Verbindung von Schwefeleisen mit Wasser erhält man als schwarzes Pulver beim Fällen einer Eisenoxydullösung mit Schwefelammonium.

Schwefel und Eisen vereinigen sich, bei Gegenwart von Wasser, schon bei gewöhnlicher Temperatur mit einander. Ein

inniges Gemenge von Eisenfeile und Schwefelblumen erwärmt sich, beim Befeuchten mit etwas Wasser, nach kurzer Zeit, die Masse schwärzt sich, und nach Verlauf einiger Stunden hat die Verbindung stattgefunden. Man wendet dieses Verhalten in den Laboratorien zuweilen an, um das zur Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas dienende Schwefeleisen darzustellen. Bei beträchtlichen Massen ist die Einwirkung oft so lebhaft, dass Theile davon aus dem Gefäss herausgeschleudert werden, und man muss daher einige Vorsicht anwenden. Die alten Chemiker glaubten, dass die Vulkane durch ähnliche Vorgänge bedingt würden, und man nannte daher diese Mischung künstlichen Vulkan von Lemery.

513. Zweifach-Schwefeleisen: $Fe S_2$. — Diese Verbindung des Eisens mit Schwefel, deren entsprechende Sauerstoffverbindung man nicht kennt, kommt in der Natur sehr häufig vor. Man findet sie in glänzenden, messinggelben Würfeln. Die Mineralogen nennen sie Eisenkies oder Schwefelkies. Er ist häufig so hart, dass er am Stahl Funken giebt. Man kann ihn künstlich darstellen durch Erhitzen von feinzertheiltem Einfach-Schwefeleisen mit seinem halben Gewichte Schwefel, bis der überschüssige Schwefel verdampft ist, er hinterbleibt dabei als gelbes Pulver. Seine Dichtigkeit ist 4,98. Das Zweifach-Schwefeleisen wird von verdünnten Säuren nicht angegriffen, während das Einfach-Schwefeleisen hierdurch leicht unter Entbindung von Schwefelwasserstoff aufgelöst wird. Beim Glühen des Eisenkieses geht ein Theil seines Schwefels fort, und es hinterbleibt Achtsiebentel-Schwefeleisen, oder bei stärkerer Hitze Einfach-Schwefeleisen. Der Markasit (Wasserkies) ist ein rhombisch krystallisirtes Mineral, von gleicher Zusammensetzung mit Eisenkies, welches besonders durch die Eigenschaft sich auszeichnet, in Berührung mit Wasser und Luft sich leicht zu oxydiren. Manche Stein- und Braunkohlen sind durch die Beimengung dieses Minerals zur Selbstentzündung sehr geneigt.

514. Achtsiebentel-Schwefeleisen: $Fe_7 S_8$. In der Natur kommt diese Verbindung in bronzefarbigen, hexagonal krystallisirten Massen vor, welche von den Mineralogen Magnetkies genannt werden, weil sie auf die Magnetnadel wirkt.

Verbindungen des Eisens mit Chlor.

515. Man kennt zwei Verbindungen des Eisens mit Chlor, welche in ihrer Zusammensetzung dem Eisenoxydul und dem Eisenoxyd entsprechen.

Einfach-Chloreisen: FeCl. — Diese auch Eisenchlorür genannte Verbindung entsteht, wenn Chlor mit überschüssigem Eisen zusammenkommt; einfacher aber erhält man sie beim Erhitzen von Eisen in einem Strom von Chlorwasserstoffgas. Das Einfach-Chloreisen wird hierbei in weissen, talkartigen Schuppen erhalten, die in der Rothglühhitze schmelzen und beim Erkalten wieder krystallisiren. Durch Auflösen von Eisenfeile in wässeriger Chlorwasserstoffsäure erhält man eine Lösung von Einfach-Chloreisen, welche beim Abdampfen und Erkalten grüne Krystalle von der Formel $FeCl + 4HO$ absetzt.

Anderthalbfach-Chloreisen: Fe_2Cl_3. — Man erhält diese Verbindung, welche man auch Eisenchlorid nennt, durch Erhitzen von Eisen in einem Strom von Chlorgas, wobei man sie zuletzt durch den Chlorstrom sublimirt. So dargestellt, bildet sie eisenschwarze, metallglänzende, irisirende Blätter, die sich in Wasser unter gelber Färbung lösen. Durch Behandlung von Eisen mit Königswasser erhält man sogleich Anderthalbfach-Chloreisen in Lösung. Aus der syrupdicken Lösung krystallisirt beim Erkalten wasserhaltiges Eisenchlorid, $Fe_2Cl_3 + 12HO$, in gelben, strahligen Krystallmassen. Das Eisenchlorid löst sich auch in Alkohol und in Aether auf; diese Lösungen werden im Sonnenlicht unter Abscheidung von Einfach-Chloreisen entfärbt.

Das Anderthalbfach-Chloreisen wird durch Wasserdampf in der Glühhitze zersetzt: es entwickelt sich Chlorwasserstoffsäure und die Wände des Gefässes bekleiden sich mit krystallinischen Blättchen von Eisenoxyd, die dem in den Spalten vulkanischer Laven vorkommenden Eisenglimmer vollkommen gleichen. Man nimmt an, dass dieses Mineral auf ähnliche Weise entstehe.

Verbindungen des Eisens mit Cyan.

516. Das Eisen vereinigt sich mit Cyan in mehreren Verhältnissen; besonders wichtig sind die Doppelverbindungen dieser Körper.

Setzt man zu der Lösung eines Eisenoxydulsalzes eine Auflösung von Cyankalium, so entsteht ein gelbrother Niederschlag von Einfach-Cyaneisen, der aber einen Theil des zu seiner Darstellung verwendeten Salzes mit grosser Kraft zurückhält. Man erhält es reiner durch Behandlung von Berlinerblau mit Schwefelwasserstoffwasser, es verwandelt sich hierbei in gelbliche Krystallkörner, die an der Luft schnell wieder blau werden.

Das Cyaneisen verbindet sich mit anderen Cyanmetallen zu eigenthümlichen Doppelsalzen, welche in den Gewerben und in den Laboratorien vielfältig angewendet werden. In diesen Verbindungen hat das Eisen seine gewöhnlichen Reactionen verloren, und wird nicht mehr durch die Reagentien gefällt, welche es aus seinen übrigen Salzlösungen niederschlagen. Auch die den Cyanmetallen eigenthümlichen Reactionen sind in diesen Doppelverbindungen nicht mehr vorhanden, und man hat daher in ihnen ein eigenthümlich zusammengesetztes Radical, Ferrocyan genannt, angenommen, welches die Rolle eines einfachen, elektronegativen Körpers spielt und sich mit den Metallen ähnlich wie Chlor, Brom u. s. w. vereinigt.

Cyaneisenkalium oder Ferrocyankalium.

517. Die wichtigste dieser Doppelverbindungen ist das Cyaneisenkalium oder Ferrocyankalium, welches im Handel den Namen Blutlaugensalz führt. Es kommt in schönen gelben, quadratischen Krystallen vor, von der Formel*)

$$Fe\,Cy + 2\,K\,Cy + 3\,HO;$$

diese enthalten 12,8 Proc. Krystallwasser und verlieren dasselbe leicht bei gelindem Erwärmen. 100 Thle. Wasser lösen bei gewöhnlicher Temperatur 52 Thle., beim Sieden aber 50 Thle. dieses Salzes auf.

Das Salz ist sehr beständig, und wird weder von den Al-

*) 1 Aeq. Cyan $= C_2N =$ Cy.

kalien, noch von den alkalischen Schwefelmetallen zersetzt. Beim Glühen zersetzt es sich unter Entwickelung von Stickstoff, und hinterlässt ein Gemenge von Cyankalium mit einem Kohleneisen von der Formel FeC_2.

Man stellt dieses Salz in Fabriken durch Glühen von stickstoffhaltiger Kohle mit kohlensaurem Kali dar. Man verkohlt Thierstoffe, welche nicht viele phosphorsaure Salze enthalten, Horn, getrocknetes Fleisch oder Häute, namentlich alte Schuhsohlen, auch Blut, und erhält einen sehr stickstoffhaltigen kohligen Rückstand, den man mit etwa seinem gleichen Gewicht kohlensaurem Kali unter Zusatz von Eisenfeile in grossen gusseisernen Kesseln im Flammfeuer erhitzt. Anfangs wird das kohlensaure Kali zum Schmelzen erhitzt, und hierauf die Thierkohle nebst Eisen hineingebracht, wobei ein ziemlich lebhaftes Aufbrausen entsteht. Es bildet sich hierbei Cyankalium, welches bei der Behandlung mit kochendem Wasser sich löst, und mit dem Eisen unter Entwickelung von Wasserstoffgas in Ferrocyankalium und Kalihydrat sich umsetzt:

$$3\,KCy + Fe + 2\,HO = FeCy + 2\,KCy + KO \,.\, HO + H.$$

Bei Anwendung von roher Pottasche, welche viel schwefelsaure Salze enthält, findet sich in der geschmolzenen Masse Schwefeleisen, und dieses verwandelt sich beim Kochen mit Cyankalium äusserst leicht in Ferrocyankalium und Schwefelkalium:

$$3\,KCy + FeS = FeCy + 2\,KCy + KS.$$

Beim Verdunsten der Lösung krystallisirt das Blutlaugensalz. Diese Krystalle werden durch nochmaliges Auflösen in Wasser und langsames Krystallisiren rein erhalten.

Giesst man die Auflösung von Cyaneisenkalium zu den Lösungen der Metallsalze, so entstehen in vielen Fällen Niederschläge, welche durch ihre schönen Färbungen sehr bemerkenswerth sind, und häufig als Unterscheidungsmerkmale der verschiedenen Metalle benutzt werden. Bei diesen doppelten Zersetzungen wird nur das Cyankalium zersetzt, und an die Stelle desselben tritt die Cyanverbindung des in der Lösung vorhandenen Metalls, so dass ein neues Doppelsalz entsteht, in welchem das Cyaneisen unverändert enthalten ist. Setzt man zu einer Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd, $CuO \,.\, SO_3$, eine Lösung von Blutlaugensalz, $FeCy + 2\,KCy$, so erhält man einen charakteristischen rothbraunen Niederschlag von der Formel: $FeCy + 2\,CuCy$. In einer Lösung von schwefelsaurem Zinkoxyd, $ZnO \,.\, SO_3$, bewirkt das Blutlaugensalz einen weis-

sen Niederschlag: Fe Cy + 2 Zn Cy. In ähnlicher Weise verhalten sich die anderen Metallsalzlösungen. In allen Fällen treten an die Stelle der 2 Aeq. Kalium 2 Aeq. eines anderen Metalls. Man kann also annehmen, dass die mit dem Kalium oder den anderen Metallen verbundene Substanz eine innige Verbindung ist, welche die Rolle von einfachen Stoffen, z. B. von Chlor, zu spielen vermag. Dieses *Radical*, $Fe\,Cy_3$, hat den Namen *Ferrocyan* und das Zeichen Cfy erhalten; die obigen Verbindungen sind hiernach:

$Fe\,Cy + 2\,K\,Cy + 3\,HO = Cfy + 2\,K + 3\,HO$, Ferrocyankalium;

$Fe\,Cy + 2\,Cu\,Cy = Cfy + 2\,Cu$, Ferrocyankupfer,

$Fe\,Cy + 2\,Zn\,Cy = Cfy + 2\,Zn$, Ferrocyanzink.

Versetzt man eine Lösung von Ferrocyankalium mit Chlorwasserstoffsäure, so findet eine doppelte Zersetzung statt, in welcher Chlorkalium und Ferrocyanwasserstoffsäure gebildet wird, welche beide in Wasser löslich sind, so dass keine Veränderung bemerkt wird. Setzt man aber der Lösung Aether zu, oder wendet man concentrirte Chlorwasserstoffsäure an, so scheidet sich die Ferrocyanwasserstoffsäure ab, weil sie in einem mit Aether gesättigten Wasser, sowie in Chlorwasserstoffsäure unlöslich ist. Eine ziemlich concentrirte Lösung von Blutlaugensalz wird zur Entfernung aller Luft gekocht und, nachdem sie erkaltet ist, mit wenig Aether geschüttelt; setzt man hierauf concentrirte Chlorwasserstoffsäure zu, so scheidet sich die Ferrocyanwasserstoffsäure in weissen Krystallblättern ab, welche sich mit ätherhaltigem Wasser auswaschen lassen. Die Zusammensetzung derselben ist:

$$Fe\,Cy + 2H\,Cy = Cfy + 2H.$$

Die Auflösung dieser Säure in Wasser ist geruchlos, von stark saurer Reaction, und zeigt also Eigenschaften, welche der Cyanwasserstoffsäure nicht zukommen, so dass man sie keineswegs als eine mit Cyaneisen verbundene Cyanwasserstoffsäure, sondern als eine eigenthümliche Säure betrachten muss. Beim Zusammenbringen mit kohlensaurem Kali treibt sie die Kohlensäure aus und bildet wieder Ferrocyankalium.

Das Ferrocyankalium giebt mit Eisenoxydulsalzen einen weissen Niederschlag, der an der Luft sehr rasch sich blau färbt. Mit Eisenoxydsalzen entsteht ein schön blauer Niederschlag, *Berlinerblau* genannt, $3Fe\,Cy + 2\,Fe_2\,Cy_3 = 3\,Cfy + 4\,Fe$, der in der Oelmalerei sowie in der Färberei sehr häufig angewendet wird. Zwischen dem Anderthalbfach-Chlor-

eisen und dem Ferrocyankalium findet hierbei folgende Umsetzung statt:

$2Fe_2Cl_3 + 3(FeCy + 2KCy) = 6KCl + (3FeCy + 2Fe_2Cy_3)$
oder auch: $2Fe_2Cl_3 + 3(Cfy + 2K) = 6KCl + (3Cfy + 4Fe)$.

Ferridcyankalium.

518. Leitet man in eine Lösung von Blutlaugensalz so lange Chlorgas, bis eine herausgenommene Probe Eisenoxydsalze nicht mehr blau fällt, so erhält man beim Verdampfen der Flüssigkeit schön roth gefärbte monoklinometrische Krystalle, und beim weiteren Verdunsten scheidet die Mutterlauge farblose Krystalle von Chlorkalium aus. Die rothen Krystalle nennt man Anderthalbfach-Cyaneisenkalium oder Ferridcyankalium, und ihre Formel ist $Fe_2Cy_3 + 3KCy$. Die Bildung dieser Verbindung wird durch folgende Gleichung dargestellt:

$$2(FeCy + 2KCy) + Cl = (Fe_2Cy_3 + 3KCy) + KCl.$$

Das Ferridcyankalium ist etwas leichter löslich als das Blutlaugensalz; es braucht 3,8 Theile kaltes Wasser zur Lösung. Es giebt mit den Lösungen der meisten schweren Metalle Niederschläge, in welchen die 3 Aequivalente Kalium desselben durch 3 Aequivalente schweren Metalls vertreten sind, weshalb man dasselbe als Kaliumverbindung eines neuen Radicals, Ferridcyan genannt, betrachtet. Die Formel des Ferridcyans ist: $Fe_2Cy_6 = 2Cfy$. Mit salpetersaurem Bleioxyd giebt z. B. das Ferridcyankalium weisses unlösliches Ferridcyanblei und salpetersaures Kali:

$$(Fe_2Cy_6 + 3K) + 3(PbO . NO_5) = (Fe_2Cy_6 + 3Pb) + 3(KO . NO_5).$$

Die Lösung des Ferridcyankaliums giebt mit Eisenoxydullösungen einen schönen blauen Niederschlag, der auch Berlinerblau (Turnbull's Blue) genannt wird, und die Formel $(Fe_2Cy_6 + 3Fe) = (Fe_2Cy_3 + 3FeCy)$ besitzt:

$$(Fe_2Cy_6 + 3K) + 3(FeO . SO_3) = (Fe_2Cy_6 + 3Fe) + 3(KO . SO_3).$$

Zersetzt man das Ferridcyanblei durch eine genau getroffene Menge von verdünnter Schwefelsäure, so erhält man eine gelbe Lösung, welche beim Verdunsten bräunliche Nadeln von Ferridcyanwasserstoffsäure $(Fe_2Cy_6 + 3H)$ abscheidet. Sie besitzt einen herben, sauren Geschmack und fällt aus Eisenoxydulsalzen sogleich Berlinerblau.

Während das Ferrocyankalium durch Oxydationsmittel

(Salpetersäure, Chlor u. s. w.) in Ferridcyankalium übergeführt wird, indem 1 Aeq. Kalium austritt, wird umgekehrt das Ferridcyankalium durch Reductionsmittel (besonders in alkalischen Flüssigkeiten) in Ferrocyankalium verwandelt, wobei es 1 Aeq. Kalium aufnimmt. Dies geschieht durch viele organische Stoffe, Schwefelwasserstoff, Jodwasserstoff, in letzteren Fällen unter Abscheidung von Schwefel oder Jod.

Verbindungen des Eisens mit Kohlenstoff.

519. Das Eisen verbindet sich mit dem Kohlenstoff, wenn beide Stoffe in sehr hoher Hitze zusammenkommen, und wir haben (517.) gesehen, dass bei dem Glühen von Blutlaugensalz ein Kohleneisen von der Formel FeC_2 gebildet wird, welches durch Auswaschen von dem beigemengten Cyankalium befreit werden kann. Durch directe Vereinigung von Eisen mit Kohlenstoff entstehen indessen niemals so kohlenreiche Verbindungen, sondern dieselben enthalten höchstens 4 bis 5 Proc. Kohlenstoff, letztere Verbindung nähert sich der durch die Formel Fe_4C ausgedrückten Zusammensetzung. Diese Kohleneisen erhalten den Namen Gusseisen (Roheisen) und man unterscheidet dabei weisses Gusseisen und graues Gusseisen.

In den Hohöfen verbindet sich das, in Berührung mit Kohle, auf eine sehr hohe Temperatur gebrachte Eisen mit dem Kohlenstoff und bildet Gusseisen; wird dieses beim Austreten aus dem Ofen rasch erkaltet, so gesteht es zu einer glänzenden, harten und spröden Metallmasse, welche weisser als das reine Eisen ist. Dies ist das weisse Gusseisen. Kühlt sich dagegen das geschmolzene Eisen langsam ab, so scheidet sich ein Theil des mit dem Eisen verbundenen Kohlenstoffs in einer Unzahl von kleinen schwarzen, graphitartigen Blättchen aus, welche der Masse ein dunkelgraues Ansehen ertheilen. Hierdurch erhält man das graue Gusseisen, das eine gewisse Dehnbarkeit besitzt und sich feilen lässt. Nicht alle Eisensorten scheiden den mit ihnen verbundenen Kohlenstoff gleich leicht ab; Eisen, welches Schwefel oder Phosphor

enthält, bleibt selbst bei sehr langsamem Erkalten weiss. Einige Gusseisensorten, welche Mangan enthalten, besitzen gleichfalls die Eigenschaft, den mit ihnen verbundenen Kohlenstoff zurückzubehalten, und sie erscheinen nach dem Erkalten in grossen Blättern krystallisirt. Man nennt dieses Gusseisen Spiegeleisen und erhält es namentlich aus manganhaltigem Spatheisenstein.

Bei der Behandlung von weissem Gusseisen mit Chlorwasserstoffsäure oder verdünnter Schwefelsäure löst sich dasselbe unter Entwickelung von Wasserstoffgas auf; gleichzeitig bildet sich aber ein flüchtiges Oel von stinkendem Geruch, welches durch Vereinigung von Kohlenstoff mit Wasserstoff im Entstehungsmoment gebildet wird. Auch beim Auflösen von grauem Gusseisen in Säuren bildet sich, durch Vereinigung des Wasserstoffs mit dem an das Eisen gebundenen Kohlenstoff, eine gewisse Menge dieses Oels; aber der in freiem Zustande ausgeschiedene Kohlenstoff hinterbleibt, ohne sich zu lösen, in kleinen schwarzen Krystallblättern.

In manchen Fällen wird das Gusseisen in einem zwischen dem grauen und weissen Eisen liegenden Zustande erhalten. Der Graphit scheidet sich nicht durch die ganze Masse des Eisens, sondern nur in einigen Theilen desselben ab, so dass die Masse wie weisses Gusseisen aussieht, welches mit grauem Gusseisen mehr oder weniger vermengt ist. Man nennt dieses halbirtes Gusseisen.

Der Stahl ist Eisen, welches etwa 1 Proc. Kohlenstoff verbunden enthält. Man stellt denselben gewöhnlich durch mehrtägiges Erhitzen von Eisenstangen in Kohlenpulver dar, und nennt ihn dann Cämentstahl. Derselbe ist nicht der ganzen Masse nach gleichförmig, sondern die äusseren Schichten desselben sind kohlenreicher als die inneren. Um daher eine grössere Gleichförmigkeit herbeizuführen, vereinigt man mehrere Stäbe zu einem einzigen, indem man sie weissglühend zusammenschweisst.

Man nennt dieses Verfahren, welches mehrmals wiederholt werden muss, das Raffiniren des Stahls. Häufig schmilzt man den durch Cämentation erhaltenen Stahl in Tiegeln, und erhält hierdurch eine noch gleichförmigere Masse, den Gussstahl.

Der Stahl lässt sich wie das weisse Eisen bearbeiten, aber er besitzt die Eigenschaft, einen hohen Grad von Härte und Elasticität anzunehmen, wenn man ihn, in mehr oder weniger stark erhitztem Zustande, durch Eintauchen in Wasser schnell

abkühlt. Man nennt diese Operation das *Härten* des Stahls. Der gehärtete Stahl verliert seine Härte wieder, wenn man ihn erhitzt und langsam abkühlen lässt; dieses Verfahren heisst das *Anlassen* des Stahls.

Verbindungen des Eisens mit Kiesel und Phosphor.

520. Man kann eine Verbindung des Eisens mit Kiesel aus einem Gemenge von Eisenfeile, Kieselsäure und Kohle darstellen, wenn man dieses in einem ausgefütterten Tiegel im Essenfeuer glüht; man erhält dann eine geschmolzene, metallische, etwas dehnbare Masse, welche 9 bis 10 Proc. Kiesel enthält. Viele Gusseisensorten, besonders die in sehr starker Hitze in Hohöfen mittelst Coaks erblasenen, enthalten 1 bis 2 Proc. Kiesel. Durch directe Vereinigung von Phosphor und Eisen, oder durch heftiges Erhitzen von phosphorsaurem Eisenoxyd mit Kohle erhält man *Phosphoreisen*, welches bis 23 Proc. Phosphor enthalten kann. Das Phosphoreisen ist metallglänzend, von der Farbe des Eisens, hart und spröde. Es schmilzt leichter als Gusseisen.

Metallurgie des Eisens.

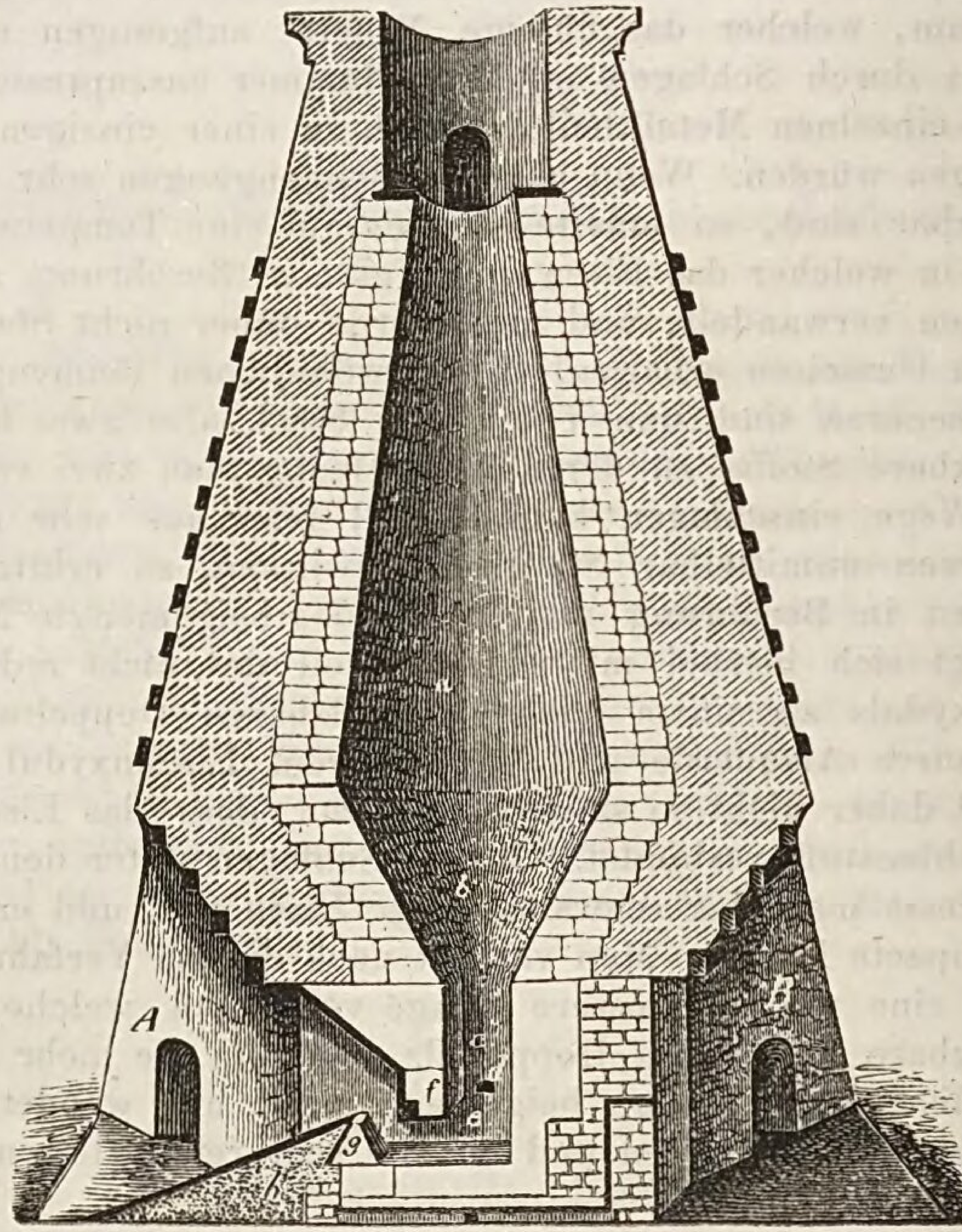
521. Von den in der Natur vorkommenden Verbindungen des Eisens wendet man nur die Oxyde und das kohlensaure Eisenoxydul zur Gewinnung des Eisens an. Wir haben (500.) gesehen, dass die Eisenoxyde beim Erhitzen in einem Strom von Wasserstoffgas leicht reducirt werden; dasselbe geschieht durch das Kohlenoxydgas oder Kohlenwasserstoffgas. Es lässt sich hiernach leicht einsehen, dass die Reduction des Eisenoxyds in den Eisenerzen keine grossen Schwierigkeiten darbieten kann. Das metallische Eisen scheidet sich aber hierbei in fein zertheiltem Zustande aus; die einzelnen Theilchen sind nämlich durch dem Erze beigemengte Mineralien getrennt und

werden dadurch an der Vereinigung zu einer einzigen Masse gehindert. Wenn diese Mineralien sehr leicht schmelzbar wären, so würde es genügen, das Mineral bis zum Schmelzen zu erhitzen, und aus dem hierdurch erhaltenen metallischen Schwamm, welcher das flüssige Mineral aufgesogen enthält, letzteres durch Schlagen mit dem Hammer auszupressen, wobei die einzelnen Metalltheilchen sich zu einer einzigen Masse vereinigen würden. Wenn aber die Beimengungen sehr schwer schmelzbar sind, so müsste man sie auf eine Temperatur erhitzen, in welcher das Eisen, mit Kohle in Berührung, sich in Gusseisen verwandelt, und man würde daher nicht Stabeisen, sondern Gusseisen erhalten. Die gewöhnlichen Beimengungen der Eisenerze sind nun Thon oder Sand, also zwei fast unschmelzbare Stoffe, zu deren Schmelzung man zwei verschiedene Wege einschlagen kann. Will man aus sehr reichen Eisenerzen unmittelbar Stabeisen gewinnen, so erhitzt man dieselben in Berührung mit Kohle; das beigemengte Mineral vereinigt sich hierbei mit einem Theil des nicht reducirten Eisenoxyduls zu einem leicht schmelzbaren Doppelsalz von kieselsaurer Alaunerde und kieselsaurem Eisenoxydul, man braucht daher nicht so stark zu erhitzen, dass das Eisen sich mit Kohlenstoff verbindet. Durch Schlagen unter dem Hammer presst man das schwammartige Eisen aus, und erhält es als compacte Masse. Man verliert nach diesem Verfahren natürlich eine um so grössere Menge von Eisen, welche in das schmelzbare kieselsaure Doppelsalz übergeht, je mehr fremde Mineralien dem Eisenerz beigemengt sind, und wendet es daher jetzt nur sehr selten und nur bei sehr reichhaltigen Eisenerzen an.

Will man dagegen aus dem Eisenerz sämmtliches Eisen gewinnen, so muss man die kieselsaure Alaunerde durch Zusatz einer anderen Basis als Eisenoxydul leicht schmelzbar machen. Die einzige Basis, welche man hierzu mit Vortheil anwenden kann, ist der Kalk, und da der kieselsaure Kalk mit kieselsaurer Alaunerde eine weit schwieriger schmelzbare Verbindung als das kieselsaure Eisenoxydul bildet, so bedarf man einer sehr hohen Temperatur, wobei das Eisen in Gusseisen übergeht, welches gleichzeitig mit dem kieselsauren Doppelsalz, Schlacke genannt, schmilzt. Man nimmt diese Operation in grossen Oefen von 30′ bis 50′ Höhe und 13′ bis 20′ Durchmesser vor, welche man Hohöfen nennt. Diese Oefen werden ununterbrochen oft mehrere Jahre in Gang erhalten,

und fortwährend mit abwechselnden Schichten von Holzkohle oder Coaks mit dem Erze beschickt. Fig. 142 stellt einen sol-

Fig. 142.



chen Hohofen im Durchschnitt dar. Die Kohlen und die mit Kalk vermengten Erze werden oben, an der Gicht, eingeworfen; die Beschickung sinkt, indem die Kohlen im unteren Theil des Ofens verbrennen, allmälig nieder, und kommt in dem oberen Theil *a*, dem Schacht, zum Glühen, wobei das Eisenoxyd durch das durchströmende Kohlenoxyd und Kohlenwasserstoffgas, welches von den weiter unten befindlichen Kohlen herrührt, reducirt wird. Weiter unten, in der Rast *b*, verengt sich der Ofen wieder, und dort herrscht eine grössere Hitze, welche bei *c*, in dem Gestell, den höchsten Grad erreicht, wobei das Eisen sich mit Kohle verbindet und nebst der Schlacke schmilzt. An diesem Theil wird nämlich, bei *d*,

mittelst Blasebälgen, oder anderer Gebläse, unter starkem Druck Luft in den Ofen geleitet, welche eine lebhafte Verbrennung der Kohlen bewirkt. Das flüssige Eisen und die Schlacke sammeln sich in *e*, dem Heerd, an, und die leichte, obenauf schwimmende Schlacke fliesst an dem oberen Rand des Heerdes fortwährend ab. Das unten befindliche Gusseisen wird alle 12 oder 24 Stunden, so oft der Heerd nämlich voll ist, abgelassen und in Formen von Sand aufgefangen, wodurch man es in prismatischen Stücken, Gänze genannt, erhält. Häufig verwendet man auch dieses Gusseisen unmittelbar zum Giessen verschiedener, in den Gewerben oder den Haushaltungen gebrauchter Gegenstände.

Das Schmiedeeisen wird aus dem Gusseisen oder Roheisen dargestellt, indem man demselben den mit dem Eisen verbundenen Kohlenstoff entzieht. Man bewirkt dies nach zwei Methoden, welche beide darin übereinkommen, dass das Gusseisen bei Zutritt von Luft mehr oder weniger flüssig gemacht wird, wobei ein Theil des Eisens sich oxydirt. Das Eisenoxyd wirkt auf den in dem Eisen enthaltenen Kohlenstoff und verbrennt ihn zu Kohlenoxyd, welches entweicht. Der Kiesel des Gusseisens wird gleichzeitig zu Kieselsäure verbrannt, welche mit Eisenoxydul sich zu leicht schmelzbaren Schlacken vereinigt. In dem Maasse, als das Eisen reiner wird, vermindert sich die Schmelzbarkeit desselben, und der Arbeiter erkennt an gewissen Merkmalen den Zeitpunkt, in welchem die Reinigung vollendet ist. Er nimmt alsdann die teigartig gewordene Luppe aus dem Feuer, schlägt sie mit dem Hammer, oder lässt sie zwischen Walzen durchgehen, wodurch das Eisen die Form erhält, in welcher man es im Handel findet. Geschieht das Verbrennen des Kohlenstoffs durch Einblasen von Luft, mittelst eines Gebläses, in offenen Heerden, so nennt man es Frischprocess, und unterscheidet davon den Puddlingsprocess, in welchem das Entkohlen in Flammöfen vorgenommen wird.

Fig. 143 und Fig. 144 (a. f. S.) zeigen die Einrichtung eines Frischheerdes. Derselbe ist mit gusseisernen Platten ausgekleidet, von welchen die seitlichen *a*, *b*, *c*, *d* Zacken genannt werden, die untere *k* aber Frischboden heisst. Der Heerd ist etwa 9 Zoll tief und 25 Zoll breit. Durch die schwachgeneigte halbrunde Form *e* wird das Gebläse *m* eingeführt.

Das weisse Roheisen wird zuerst mit Holzkohlen und Gahr-

schlacke in dem Feuer des Gebläses eingeschmolzen, wobei es tropfenweise schmilzt und von der Rohschlacke bedeckt

Fig. 143.

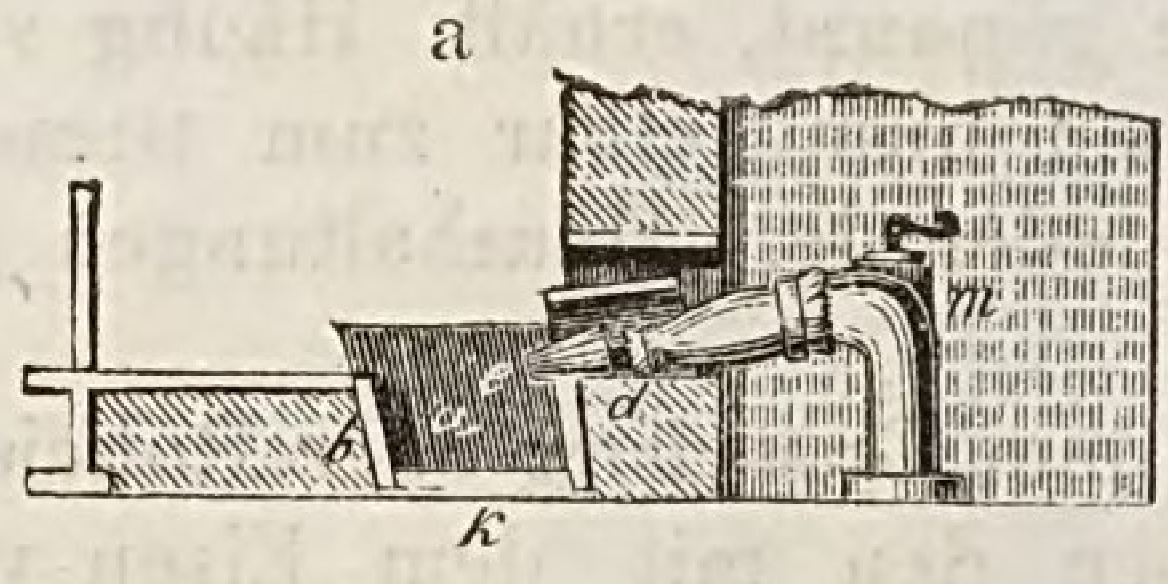
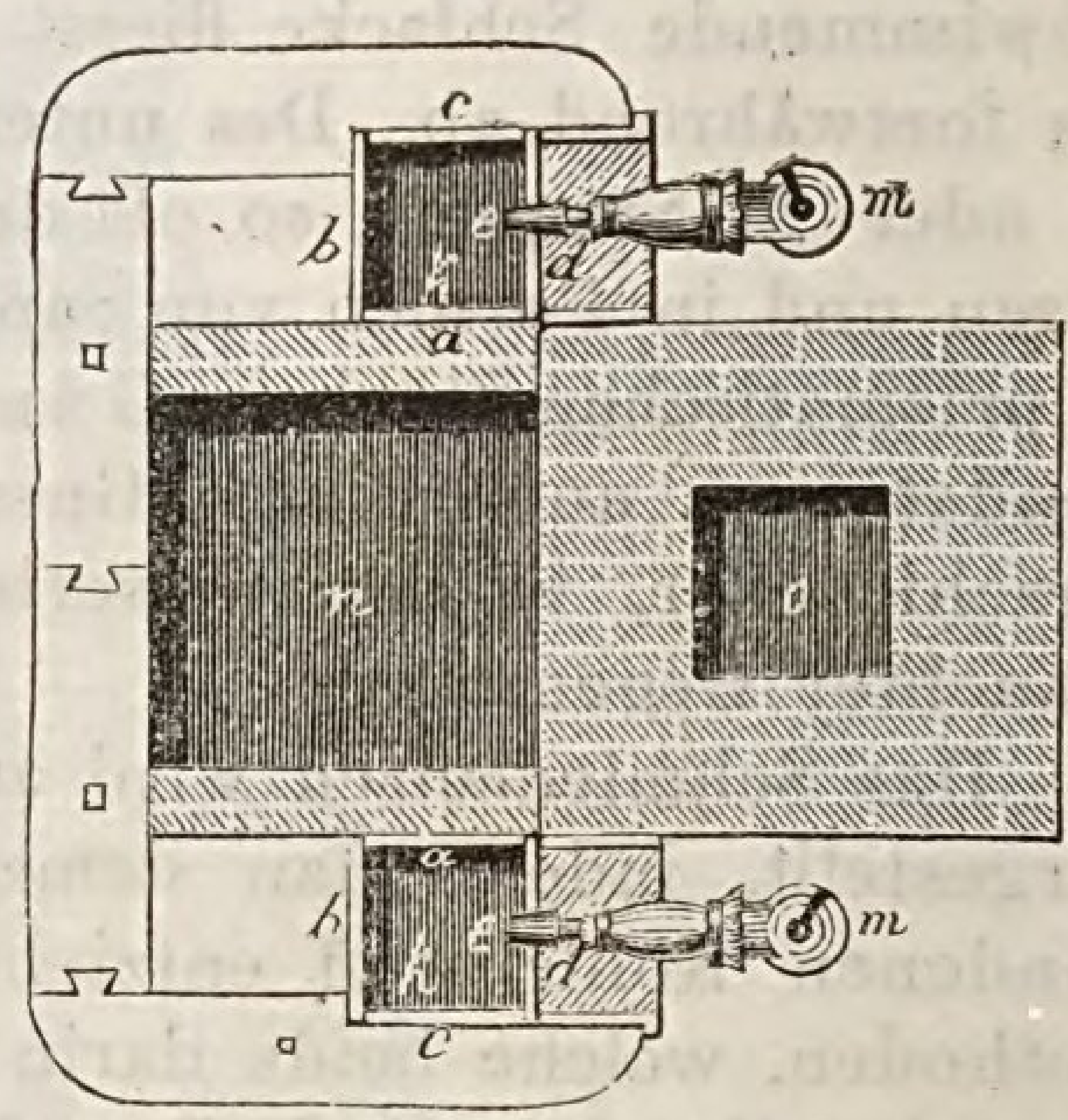


Fig. 144.



auf dem Boden sich ansammelt. Die Schlacke (hauptsächlich halbkieselsaures Eisenoxydul, ($2 FeO \cdot SiO_2$), wird durch eine in dem Zacken *c* befindliche Oeffnung grösstentheils abfliessen gelassen, und hierauf das Eisen mittelst einer Brechstange in einzelne Klumpen zertheilt über die Kohlen gehoben und nochmals niedergeschmolzen (Rohaufbrechen). Es bildet sich hierbei eine neue Menge von Schlacke (Gahrschlacke), welche weit weniger Kieselsäure enthält ($4 FeO . SiO_2$). Das Eisen wird endlich nochmals aufgehoben und niedergeschmolzen (Gahraufbrechen), worauf es sämmtlichen Kiesel und fast allen Kohlenstoff verloren hat, und unter dem Hammer oder zwischen Walzen weiter bearbeitet wird.

Die bei dem Puddlingsprocess angewendeten Flammöfen haben die in Fig. 145 und 146 dargestellte Form. Die Flamme des auf dem Rost *F* befindlichen Brennmaterials schlägt über die Brücke auf den Heerd, wohin man das kohlenstoffhaltige Eisen bringt, und entweicht durch den Canal *B* und den Schornstein *C*, der zur Regulirung des Zugs mit einer Klappe *R* versehen ist. Wenn der Ofen zum Weissglühen erhitzt ist, trägt man 4 bis 5 Centner Eisen nebst Hammerschlag oder eisenreichen Schlacken ein, und sobald es halb geschmolzen ist, bringt man es durch Umrühren (Puddeln) mittelst eiserner Haken mit den Schlacken in innige Berührung, wobei der Kohlenstoff des Eisens auf Kosten des Sauerstoffs des Eisenoxyduls ver-

brennt. Das hierbei entstehende Kohlenoxydgas entweicht in Blasen aus der geschmolzenen Schlacke. Das Eisen wird hier-

Fig. 145.

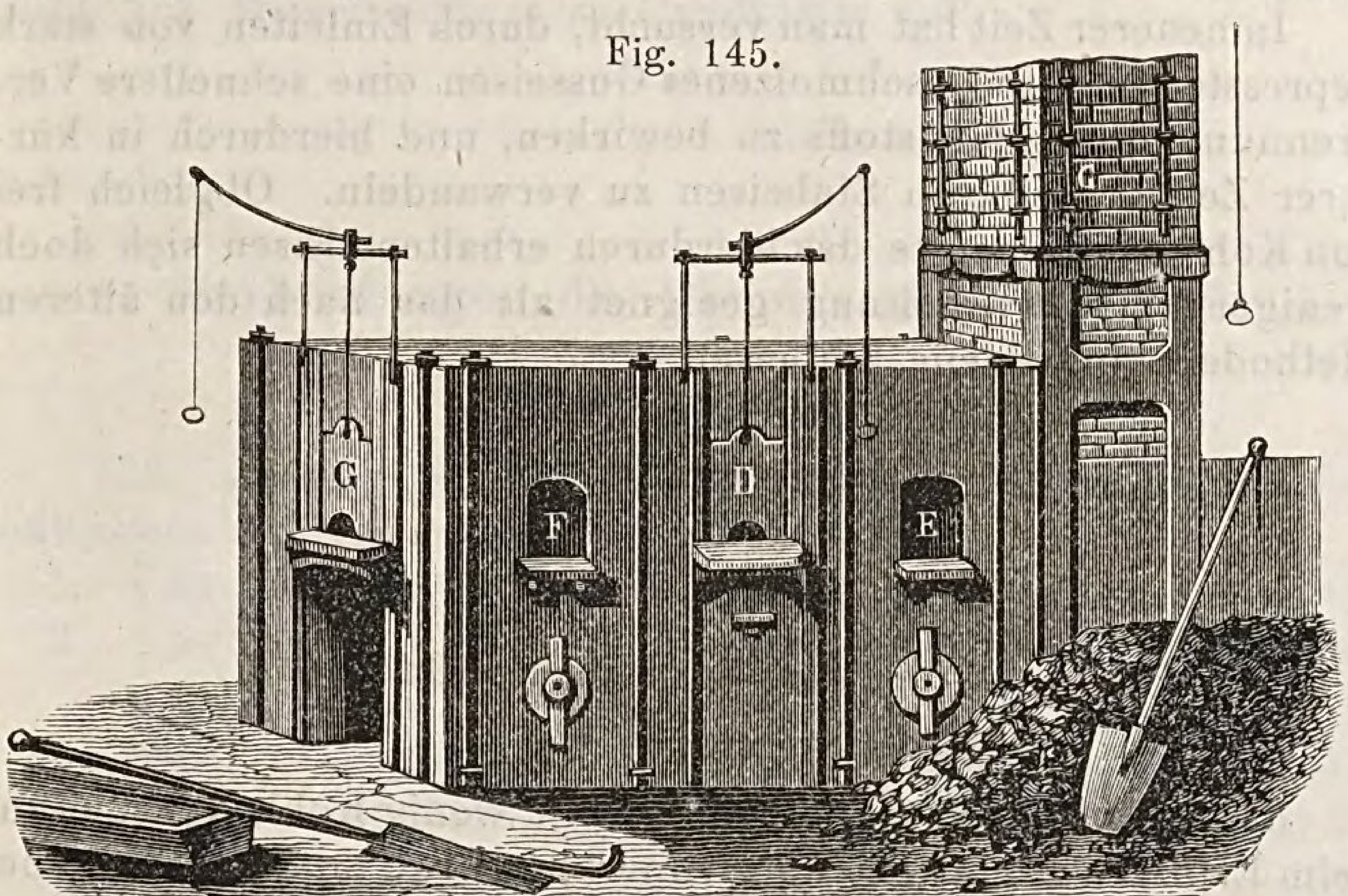
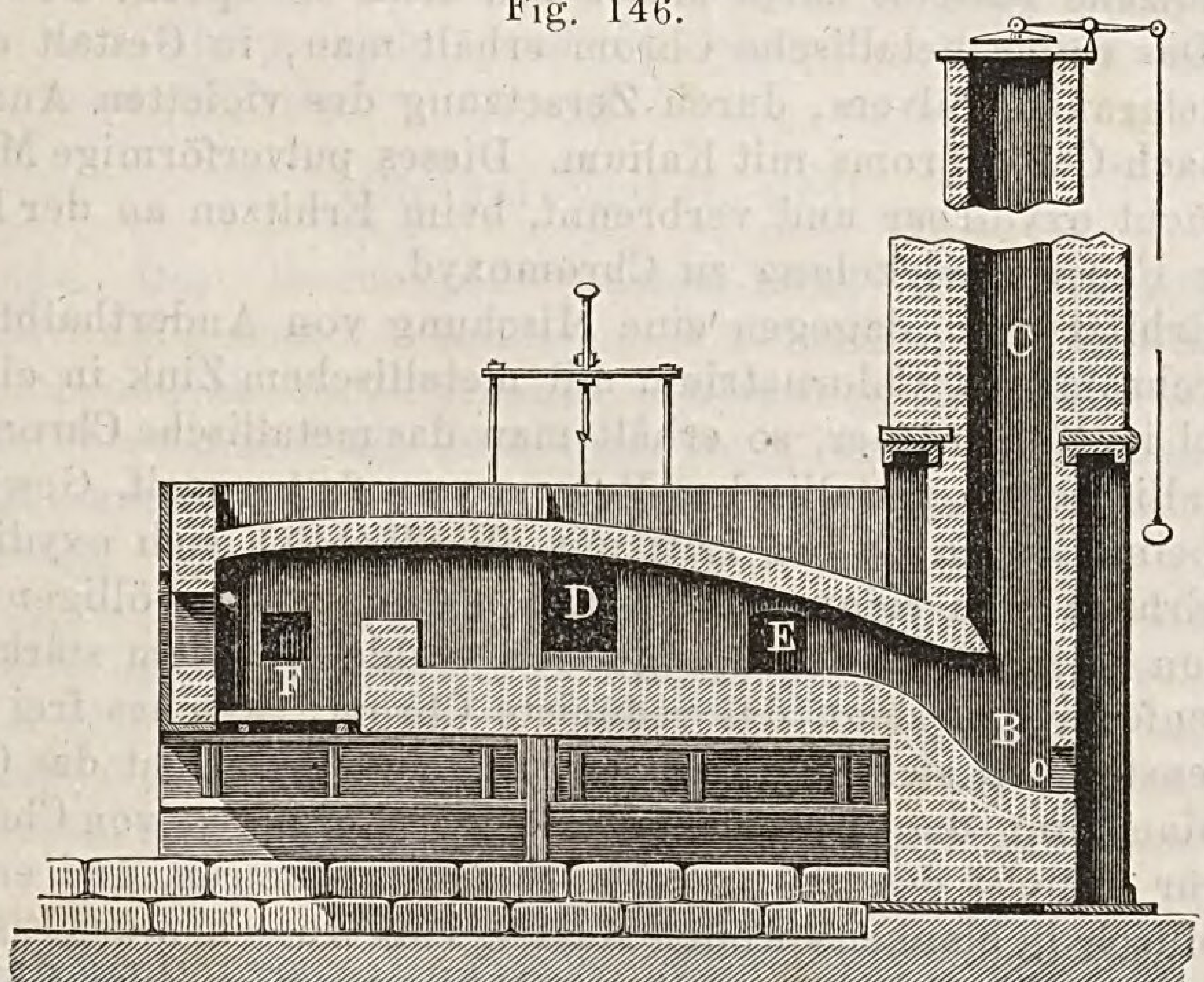


Fig. 146.



bei immer zäher, so dass es durch Rollen auf dem Heerde in 5 bis 6 gleichgrosse Ballen vereinigt werden kann, die man

einzeln herausnimmt und durch Walzen von der noch eingemengten Schlacke befreit.

In neuerer Zeit hat man versucht, durch Einleiten von stark gepresster Luft in geschmolzenes Gusseisen eine schnellere Verbrennung des Kohlenstoffs zu bewirken, und hierdurch in kürzerer Zeit dasselbe in Stabeisen zu verwandeln. Obgleich frei von Kohlenstoff, zeigte das hierdurch erhaltene Eisen sich doch weniger zur Verarbeitung geeignet als das nach den älteren Methoden gewonnene Stabeisen.

Chrom.

Aequivalent: Cr = 26,2.

522. Man erhält das Chrom *), mit wenig Kohle verbunden, beim Erhitzen eines Gemenges von Chromoxyd mit 15 bis 20 Proc. Kohle in einem gefütterten Tiegel, mittelst des Essenfeuers. Das Metall bildet hierbei eine zusammengesinterte, aber ungeschmolzene äusserst harte Masse von etwa 6,8 specif. Gewicht.

Das reine metallische Chrom erhält man, in Gestalt eines dunkelgrauen Pulvers, durch Zersetzung des violetten Anderthalbfach-Chlorchroms mit Kalium. Dieses pulverförmige Metall ist leicht oxydirbar und verbrennt, beim Erhitzen an der Luft, unter Feuerentwickelung zu Chromoxyd.

Erhitzt man dagegen eine Mischung von Anderthalbfach-Chlorchrom und Chlornatrium mit metallischem Zink in einem Tiegel im Kohlenfeuer, so erhält man das metallische Chrom als krystallinisches, metallisches Pulver von 6,81 specif. Gewicht, das beim Glühen an der Luft nur oberflächlich sich oxydirt.

Erhitzt man reines Chromoxyd mit einer zur völligen Reduction unzureichenden Menge von Kohle bei dem stärksten Kohlenfeuer, so zeigt das reducirte Chrom, welches frei von Kohlenstoff ist, sich geschmolzen; es schneidet leicht das Glas.

Man kann das Chrom aus wässerigen Lösungen von Chromchlorür mittelst des galvanischen Stroms reduciren, und erhält es dadurch in blanken spröden Massen vom Aussehen des Eisens, die bei gewöhnlicher Temperatur luftbeständig, beim Glühen zu Chromoxyd verbrennen. Von Salpetersäure wird es selbst

*) Das Chrom wurde 1797 von **Vauquelin** entdeckt.

beim Kochen kaum angegriffen; verdünnte Schwefelsäure löst es schwierig, Chlorwasserstoffsäure aber leicht unter Entwickelung von Wasserstoffgas zu Oxydulsalz auf.

Verbindungen des Chroms mit Sauerstoff.

523. Das Chrom vereinigt sich in sehr verschiedenen Verhältnissen mit dem Sauerstoff und bildet:

1. Chromoxydul, $Cr\,O$, isomorph mit Eisenoxydul, $Fe\,O$.
2. Chromoxyd, $Cr_2\,O_3$, isomorph mit Alaunerde und Eisenoxyd, $Fe_2\,O_3$.
3. Chromoxydoxydul, $Cr_3\,O_4$, welches dem Eisenoxydoxydul entspricht und dessen Formel $Cr\,O\,.\,Cr_2\,O_3$ geschrieben werden muss.
4. Chromsäure, $Cr\,O_3$, entsprechend der Mangansäure, $Mn\,O_3$, und der Eisensäure, $Fe\,O_3$.
5. Eine andere Zwischenstufe, $Cr\,O_2$, welche als Verbindung von Chromoxydul und Chromsäure betrachtet werden muss, $2\,Cr\,O_2 = Cr\,O\,.\,Cr\,O_3$.

Chromoxydul: $Cr\,O$.

524. Das Chromoxydul scheidet sich, in Verbindung mit Wasser, auf Zusatz von Kalilauge zu einer Lösung von Einfach-Chlorchrom, als dunkelbrauner Niederschlag ab. Es besitzt so grosse Verwandtschaft zum Sauerstoff, dass es allmälig das Wasser unter Entwickelung von Wasserstoffgas zersetzt, und in Folge davon sich in das Hydrat eines anderen Oxyds, $Cr_3\,O_4$, verwandelt, welches dem Magneteisen in der Zusammensetzung entspricht. Schneller findet diese Zersetzung in der Kochhitze des Wassers statt. Das Hydrat des Chromoxyd oxyduls verwandelt sich beim Erhitzen in verschlossenen Röhren unter Entwickelung von Wasserstoffgas in grünes Chromoxyd.

Chromoxyd: $Cr_2\,O_3$.

525. Das Chromoxyd lässt sich auf sehr verschiedene Weise darstellen:

1. Beim Erhitzen von chromsaurem Quecksilberoxydul,

$Hg_2O . CrO_3$, entweichen Sauerstoffgas und Quecksilberdampf, und Chromoxyd hinterbleibt als dunkelgrünes Pulver:

$$2 (Hg_2O . CrO_3) = Cr_2O_3 + 4 Hg + 5 O.$$

2. Man erhitzt das zweifach-chromsaure Ammoniak in einem Porcellantiegel, wobei es unter Erglühen und Aufblähen sich in eine den Theeblättern ähnlich sehende Masse von Chromoxyd verwandelt:

$$NH_4O . 2 CrO_3 = Cr_2O_3 + N + 4 HO.$$

3. Man erhält das Chromoxyd in kleinen, rhomboëdrischen, mit der natürlichen Alaunerde oder dem Korund isomorphen Krystallen, wenn man die Chlorchromsäure, CrO_2Cl, eine später zu beschreibende Flüssigkeit, dampfförmig durch eine zum Glühen erhitzte Röhre leitet:

$$2 CrO_2Cl = Cr_2O_3 + 2 Cl + O.$$

Das Chromoxyd scheidet sich hierbei auf der Wand der Röhre in 1 bis 2 Millimeter grossen, glänzenden und so dunkelgrün gefärbten Krystallen ab, dass sie fast schwarz erscheinen. Sie sind so hart wie der Korund, und ritzen das Glas sehr leicht. Ihr specif. Gewicht ist 5,21. Aehnliche Krystalle findet man zuweilen zufällig gebildet in Hohöfen.

Das Chromoxyd wird durch die Hitze nicht zersetzt, und kann in einem Strom von Wasserstoffgas der höchsten Temperatur unserer Oefen ausgesetzt werden, ohne dass es reducirt wird. Durch Kohle wird es dagegen im Essenfeuer, wenn es innig mit derselben vermengt ist, zersetzt.

Das Chromoxyd ertheilt den Glasflüssen eine grüne Farbe und wird daher in der Glas- und Porcellanmalerei häufig angewendet.

Das stark geglühte Chromoxyd verbindet sich nur sehr schwierig mit Säuren, selbst wenn diese concentrirt sind, und um die Chromoxydsalze darzustellen, muss man daher das Hydrat des Chromoxyds in Säuren auflösen.

Es giebt zwei Modificationen von Chromoxydhydrat: die eine löst sich in Säuren mit grüner Farbe, die andere giebt mit Säuren violett gefärbte Salze. Erstere nennt man gewöhnliches Chromoxydhydrat, letztere Metachromoxydhydrat. Beide werden aus den Lösungen in Säuren durch Ammoniak gefällt und unterscheiden sich durch ihr Aussehen wenig von einander; es sind grünlich-graue Flocken. Das Metachromoxydhydrat hat nach dem Trocknen im leeren Raum die Formel: Cr_2O_3

$+ 9 HO$; es geht durch Erhitzen auf 100° C. in gewöhnliches Chromoxydhydrat, $Cr_2O_3 + 3 HO$, über.

Mit Ammoniak bildet das Metachromoxyd eigenthümliche Doppelverbindungen, die mit Säuren violett oder rosenroth gefärbte Salze geben, ähnlich den Kobaltammoniakverbindungen (541.), aber sehr leicht zerfallen.

Verschieden von den erwähnten Hydraten des Chromoxyds ist der unter dem Namen Chromgrün neuerdings im Handel vorkommende schöne Farbstoff; seine Zusammensetzung ist $Cr_2O_3 + 2 aq$. Es wird durch Glühen eines Gemenges von zweifach-chromsaurem Kali mit krystallisirter Borsäure und Auswaschen mit Wasser dargestellt. Das in der Hitze entstandene Doppelsalz von borsaurem Chromoxyd und borsaurem Kali wird durch Wasser unter Abscheidung des schön grünen Chromoxydhydrats zersetzt.

Das Chromoxyd kann sich mit starken Basen verbinden; in der Natur kommt eine sehr wichtige derartige Verbindung vor, welche das gewöhnliche Material zur Darstellung der Chrom-Verbindungen ist. Diese Verbindung von Chromoxyd mit Eisenoxydul, $FeO . Cr_2O_3$, nennen die Mineralogen Chromeisenstein. Er kommt zuweilen in regulären Octaëdern krystallisirt vor, und besitzt also dieselbe Form wie das Magneteisen, $FeO . Fe_2O_3$, oder der Spinell, $MgO . Al_2O_3$. Gewöhnlich bildet der Chromeisenstein derbe, fettglänzende Massen von dunkelgrauer Farbe. Die Hauptfundorte sind in Norwegen (Röraas), am Ural und in den vereinigten Staaten, in der Nähe von Baltimore.

Chromsäure: CrO_3.

526. Zur Darstellung der Chromsäure versetzt man eine, bei 50° bis 60° C. gesättigte Lösung von zweifach-chromsaurem Kali allmälig und in kleinen Portionen mit ihrem anderthalbfachen Volum Schwefelsäure. Es bildet sich hierbei zweifach-schwefelsaures Kali, welches in der Flüssigkeit gelöst bleibt, und beim Erkalten scheidet sich die Chromsäure in langen, rothgefärbten Nadeln ab. Die erkaltete Flüssigkeit wird von den Krystallen abgegossen, und diese auf einem mit Asbest verstopften Trichter abtropfen gelassen, worauf man sie zuletzt auf unglasirtes Porcellan legt, worin sämmtliche Mutterlauge aufgesogen wird. Will man sie ganz rein und frei von Schwefelsäure haben, so löst man die Krystalle nochmals in Wasser auf, setzt ein wenig chromsauren Baryt zu, welcher die

Schwefelsäure niederschlägt, und erhält beim Abdampfen der filtrirten Flüssigkeit Krystalle von reiner Chromsäure.

Die Chromsäure besitzt bei gewöhnlicher Temperatur eine schön rothe Farbe, wird aber beim Erhitzen fast schwarz. Sie schmilzt dabei ziemlich leicht und zersetzt sich unter Entwickelung von Sauerstoff in Chromoxyd. Sie ist in Wasser sehr leicht mit orangegelber Farbe löslich und selbst zerfliesslich; in schwefelsäurehaltigem Wasser löst sich die Chromsäure weniger leicht auf.

Die Chromsäure wirkt sehr heftig oxydirend; giesst man auf Krystalle von Chromsäure einige Tropfen absoluten Alkohol oder Aether, so wird sie unter Abgabe von Sauerstoff in Chromoxyd verwandelt, und die Temperatur kann hierdurch so hoch steigen, dass der Alkohol sich entzündet. Die concentrirte Schwefelsäure zersetzt in der Wärme die Chromsäure unter Entwickelung von Sauerstoffgas zu schwefelsaurem Chromoxyd; in den Laboratorien stellt man zuweilen Sauerstoffgas durch Erhitzen gleicher Theile von saurem chromsaurem Kali und concentrirter Schwefelsäure dar. Durch Chlorwasserstoffsäure wird die Chromsäure beim Kochen unter Entwickelung von Chlor in Anderthalbfach-Chlorchrom verwandelt:

$$2\,Cr\,O_3 + 6\,H\,Cl = Cr_2\,Cl_3 + 6\,H\,O + 3\,Cl.$$

Bringt man wenig Chromsäure mit Wasserstoffhyperoxyd in wässeriger Lösung zusammen, so färbt sie sich tiefblau; auf Zusatz von Aether entzieht dieser der Lösung den Farbstoff und schwimmt als dunkelblaue Schicht über der wässerigen Flüssigkeit. Man benutzt diese Farbenerscheinung als empfindliche Reaction auf die Gegenwart von Chromsäure. Die Zusammensetzung der blauen Verbindung ist unbekannt.

Chromoxydulsalze.

527. Das Chromoxydul, Cr O, ist eine starke Basis, deren Salze aber noch nicht alle, wegen der Schwierigkeit, sowohl die freie Basis als auch die Salze in unverändertem Zustande darzustellen, sorgfältig untersucht sind. Sie nehmen aus der Luft leicht Sauerstoff auf und verwandeln sich in Chromoxydsalze. Die Lösung des Einfach-Chlorchroms zeigt folgende Reactionen:

Kalilauge bewirkt sogleich einen dunkelbraunen Niederschlag von Chromoxydulhydrat, der sich aber bald in hellbraunes Chromoxydoxydul unter Entwickelung von Wasserstoffgas verwandelt. Schwefelammonium giebt einen schwarzen Niederschlag; aus der Lösung des Einfach-Chlorquecksilbers fällt es weisses Halb-Chlorquecksilber. Oxydirend wirkende Stoffe, wie Chlor, Salpetersäure u. s. w., verwandeln die Chromoxydulsalze sogleich in Chromoxydsalze.

Chromoxydsalze.

528. Das Chromoxyd ist, ähnlich wie das Eisenoxyd, eine schwache Basis. Die Salze dieses Oxyds zeigen zwei durch ihre Färbung unterschiedene Modificationen, nämlich eine violette und eine grüne. Mit einigen Säuren hat man schon Salze beider Modificationen dargestellt, mit anderen Säuren konnte man entweder nur violette oder nur grüne Salze gewinnen.

Die Salze der violetten Modification (Metachromoxyd) gehen beim Erhitzen, selbst schon in wässeriger Lösung in die grüne Modification über. Umgekehrt verwandeln sich die Salze der grünen Modification beim längeren Stehen in concentrirter Lösung allmälig in Salze der violetten Modification.

Kali und Natron fällen aus den Lösungen der Chromoxydsalze einen grünlich grauen oder graublauen Niederschlag, der in überschüssigem Alkali sich zu einer grünen Flüssigkeit löst; beim Kochen entfärbt sich die Lösung unter Abscheidung von Chromoxydhydrat.

Kohlensaure Alkalien geben einen grünlichen, im Ueberschuss ein wenig löslichen Niederschlag.

Ammoniak fällt ebenfalls Chromoxydhydrat, das in überschüssigem Ammoniak sich nicht löst. Die Salze von Metachromoxyd geben mit überschüssigem Ammoniak ebenfalls einen Niederschlag, während ein anderer Theil mit violett rother Farbe gelöst bleibt.

Schwefelwasserstoff fällt die Chromoxydsalze nicht, und Schwefelammonium scheidet aus ihnen Chromoxydhydrat ab.

Die Salze des Chromoxyds und die des Chromoxyduls fär-

ben beim Schmelzen mit Borax denselben grün. Beim Schmelzen mit kohlensauren, besser noch mit salpetersauren Alkalien entstehen chromsaure Alkalien, welche in Wasser sich unter gelber Färbung lösen.

Chromalaune.

529. Das schwefelsaure Chromoxyd ist der schwefelsauren Alaunerde isomorph, und kann letzteres Salz in den Alaunen vertreten. Die krystallisirbaren Alaune enthalten alle die violette Modification des Chromoxyds. Man kann drei von diesen Alaunen in schönen Krystallen erhalten:

Kali-Chromalaun . . $Cr_2O_3 . 3SO_3 + KO . SO_3 + 24HO$;
Natron-Chromalaun . $Cr_2O_3 . 3SO_3 + NaO . SO_3 + 24HO$;
Ammoniak-Chromalaun $Cr_2O_3 . 3SO_3 + NH_4O . SO_3 + 24HO$.

Man stellt den Kali-Chromalaun durch gelindes Erhitzen einer Lösung von zweifach-chromsaurem Kali mit Schwefelsäure, unter Zusatz eines Reductionsmittels, wie Zucker, Weingeist u. s. w., dar. Beim freiwilligen Verdampfen oder, wenn sie concentrirt genug war, beim blossen Erkalten scheiden sich grosse, tief violettroth gefärbte, octaëdrische Krystalle aus, welche, abgesehen von der Farbe, dem gewöhnlichen Alaun vollkommen gleichen. Sie lösen sich leicht in Wasser mit schmutzig violetter Farbe auf, sind aber in Weingeist unlöslich. Erhitzt man die Lösung auf 80^0 C, so wird sie grün und giebt alsdann beim Verdampfen keine Krystalle mehr, sondern es hinterbleibt eine unkrystallinische grüne Masse, welche zwar noch ein Doppelsalz von schwefelsaurem Chromoxyd mit schwefelsaurem Kali ist, aber nicht die Eigenschaften des Chromalauns besitzt. Die Lösungen des grünen schwefelsauren Chromoxyds geben beim Verdampfen mit schwefelsaurem Kali dieselbe Masse.

Oxalsaures Chromoxyd-Kali.

530. Man erhält dieses Salz durch Eindampfen einer Lösung von 19 Thln. zweifach-chromsaurem Kali, 23 Thln. einfach-oxalsaurem Kali und 53 Thln. krystallisirter Oxalsäure in schwarzen monoklinometrischen Säulen krystallisirt, die in durchfallendem Licht blau erscheinen. Es besitzt die Zusammensetzung $3(KO . C_2O_3) + Cr_2O_3 . 3C_2O_3 + 6HO$. Bei seiner Entstehung wird die Chromsäure durch einen Theil der Oxalsäure zu Chromoxyd reducirt nach der Gleichung:

$$KO . 2CrO_3 + 2(KO . C_2O_3) + 7(HO . C_2O_3)$$
$$= 3(KO . C_2O_3) + Cr_2O_3 . 3C_2O_3 + 6CO_2 + 7HO.$$

Chromsaure Salze.

531. Die Chromsäure vereinigt sich mit fast allen Basen; mit den Alkalien bildet sie in Wasser lösliche gut krystallisirte, den entsprechenden schwefelsauren Salzen isomorphe Salze. Chromsaurer Kalk, Strontian und Magnesia sind löslich, die übrigen chromsauren Metallsalze sind unlöslich oder sehr schwer löslich.

Die Chromsäure bildet mit den Alkalien zwei Reihen von Salzen: einfach- und zweifach-saure Salze; es giebt aber auch ein dreifach-chromsaures Kali. Die neutralen chromsauren Salze sind meist hellgelb gefärbt, die sauren orangeroth. Die löslichen chromsauren Salze lassen sich leicht erkennen, indem sie nicht nur eine, selbst in sehr verdünnten Lösungen deutlich hervortretende Farbe besitzen, sondern auch mit verschiedenen Metallsalzen charakteristische Fällungen geben. Blei- und Wismuthsalze werden hellgelb, Quecksilberoxydsalze hellroth, Silbersalze dunkelroth gefällt. Beim Erhitzen mit Chlorwasserstoffsäure geben die chromsauren Salze eine grüne Lösung von Anderthalbfach-Chlorchrom.

Chromsaures Kali.

532. Die Verbindungen der Chromsäure mit Kali sind die wichtigsten Chromverbindungen, und sie werden für die Malerei und Färberei in grosser Menge gebraucht. Man gewinnt das chromsaure Kali direct aus dem Chromeisenstein; man reinigt denselben durch Waschen und Schlämmen von leichten sandigen ober thonigen Beimengungen, und erhitzt ihn, feingepulvert, mit kohlensaurem Kali, zuweilen unter Zusatz von salpetersaurem Kali im Flammofen, wobei die Oxydation durch fortwährendes Umrühren befördert wird. Es bildet sich hierbei chromsaures Kali, welches aber stets mit kieselsaurem Kali und Alaunerde-Kali vermengt erscheint. Die geröstete Masse wird mit Wasser ausgelaugt, worin die Alkalisalze sich lösen, und die Flüssigkeit mit Essigsäure angesäuert; die Kieselsäure scheidet sich hierbei ab, und das einfach-chromsaure Kali verwandelt sich in zweifach-chromsaures Kali, welches letztere Salz, da es schwerer löslich ist als neutrales chromsaures Kali, leicht auskrystallisirt. Es wird durch eine zweite Krystallisation gereinigt.

Das zweifach-chromsaure Kali, $KO . 2 CrO_3$, stellt schöne, roth gefärbte Krystalle des triklinometrischen Systems dar; es schmilzt noch vor der Rothglühhitze ohne Zersetzung, und zerfällt erst in höherer Temperatur in neutrales chromsaures Kali, Chromoxyd und entweichenden Sauerstoff. Das Salz ist wasserfrei, löst sich in 10 Thln. kaltem und einer viel kleineren Menge von warmem Wasser.

Neutrales (einfach-) chromsaures Kali erhält man auf Zusatz von kohlensaurem Kali zu einer Lösung von zweifach-chromsaurem Kali, womit man fortfährt, bis diese eine hellgelbe Farbe angenommen hat. Beim Abdampfen krystallisirt das Salz in derselben Form wie das schwefelsaure Kali, aber mit gelber Farbe. Das neutrale chromsaure Kali ist in Wasser sehr leicht löslich; kaltes Wasser löst mehr als sein doppeltes Gewicht davon auf, und warmes Wasser noch weit mehr. Die Lösung des einfach-chromsauren Kalis färbt die geröthete Lackmustinctur wieder blau.

Das zweifach-chromsaure Ammoniumoxyd, $NH_4O . 2 CrO_3$, krystallisirt in orangerothen Tafeln. Man erhält es durch theilweisses Sättigen der Chromsäure mit Ammoniak.

Zweifach-chromsaures Chlorkalium oder chlorchromsaures Kali.

533. Beim Kochen einer Lösung von zweifach-chromsaurem Kali mit Chlorwasserstoffsäure, bis sie anfängt Chlor zu entwickeln, färbt sich die Flüssigkeit braun und scheidet orangegelb gefärbte, schöne Krystalle eines Salzes ab, welches man als eine Verbindung von Chromsäure mit Chlorkalium, $KCl . 2 CrO_3$, ansehen kann. Richtiger vielleicht betrachtet man diesen Körper als zweifach-chromsaures Kali, in welchem 1 Aeq. Chromsäure durch 1 Aeq. Chlorchromsäure, CrO_2Cl, vertreten ist. Die Formel des Salzes muss alsdann $KO . (CrO_3 + CrO_2Cl)$ geschrieben werden.

Chlorchromsäure.

534. Man kann in der That die Chlorchromsäure, CrO_2Cl, isolirt darstellen. Man schmilzt zuerst in einem Tiegel 10 Thle. Kochsalz mit 17 Thln. zweifach-chromsaurem Kali zusammen, giesst die Masse noch flüssig auf ein Eisenblech aus, und bringt die fest gewordenen Stücke in einer Retorte mit 30 Thln. concentrirter Schwefelsäure zusammen. Die Einwirkung beginnt sogleich, und man muss nur zuletzt erhitzen. In der mit Eis

abgekühlten Vorlage verdichtet sich eine blutrothe Flüssigkeit von 1,71 specif. Gewicht, welche gegen 120° C. siedet. In Berührung mit Wasser zersetzt sie sich in Chlorwasserstoffsäure und Chromsäure, $Cr\,O_2\,Cl + HO = Cr\,O_3 + H\,Cl$, sie muss daher in zugeschmolzenen Gläsern aufgehoben werden.

Verbindungen des Chroms mit Chlor.

535. Das Chrom bildet zwei Verbindungen mit dem Chlor, ein dem Oxydul entsprechendes Einfach-Chlorchrom, $Cr\,Cl$, und ein dem Oxyde entsprechendes Anderthalbfach-Chlorchrom, $Cr_2\,Cl_3$.

Das Einfach-Chlorchrom stellt man dar, indem man einen Strom von Wasserstoffgas über Anderthalbfach-Chlorchrom leitet, welches in einer Porcellanröhre zum Rothglühen erhitzt ist. Das Einfach-Chlorchrom ist weiss und löst sich in Wasser zu einer blauen Flüssigkeit auf; diese zieht schnell Sauerstoff aus der Luft an und verwandelt sich in ein Oxychlorchrom, $Cr_2\,Cl_2\,O$. Die Lösung des Einfach-Chlorchroms absorbirt, wie die des Einfach-Chloreisens, reichlich das Stickstoffoxydgas.

536. Das wasserfreie Anderthalbfach-Chlorchrom, $Cr_2\,Cl_3$, stellt man durch Erhitzen eines innigen Gemenges von Chromoxyd und Kohle in einem Strom trocknen Chlorgases dar. Man verfährt hierbei genau wie bei der Darstellung des Chloraluminiums (475.). Das Chlorchrom scheidet sich in dem vorderen Theil der Röhre in Gestalt prächtig pfirsichblüthrother krystallinischer Blätter ab, die selbst in einem Strom von Chlorgas nur schwer sich verflüchtigen lassen. Es kann mit kaltem Wasser zusammengebracht werden, ohne sich im Geringsten darin zu lösen; kochendes Wasser löst es allmälig zu einer grünen Flüssigkeit auf. Enthält das zugesetzte Wasser eine ganz kleine Menge von Einfach-Chlorchrom, $Cr\,Cl$, gelöst, so wird das Anderthalbfach-Chlorchrom sogleich unter lebhafter Erwärmung zu einer grünen Flüssigkeit aufgelöst, welche mit der durch Auflösen von Chromoxydhydrat in Chlorwasserstoffsäure erhaltenen Lösung identisch ist. Schon die kleinste Menge von Einfach-Chlorchrom, $^1/_{10000}$, reicht hin, um diese merkwürdige Wirkung hervorzubringen.

Beim Erhitzen von Anderthalbfach-Chlorchrom in Ammoniakgas verwandelt es sich in schwarzes Stickstoffchrom, Cr_2N.

Die durch Auflösen von Chromoxydhydrat in Chlorwasserstoffsäure erhaltene Lösung giebt beim Abdampfen eine zerfliessliche grüne Masse, welche nach dem Trocknen an trockner Luft die Formel $Cr_2Cl_3 + 9HO$ besitzt. Beim Erhitzen derselben entweicht Wasser und Chlorwasserstoffsäure; es hinterbleibt ein Oxychlorür.

Kobalt.

Aequivalent: Co = 30,0.

537. Man erhält das reine metallische Kobalt*) durch Reduction seiner Oxyde in einem Strom von Wasserstoffgas, aber es ist alsdann ein schwarzes, pyrophorisches Pulver, ähnlich dem auf gleiche Weise dargestellten metallischen Eisen; es entzündet sich, sowie man es an die Luft bringt. In dichterem und daher weniger leicht oxydirbarem Zustande erhält man das Kobalt, wenn man die Reduction in einer höheren Temperatur vornimmt, wie man sie z. B. in einer mit Kohlen erhitzten Porcellanröhre erreichen kann. Die Oxyde des Kobalts lassen sich, ähnlich wie die Oxyde des Eisens, leicht durch sogenannte Cämentation mit Kohle reduciren. Bringt man in einen mit Kohle ausgefütterten Tiegel Kobaltoxyd und erhitzt dasselbe in einem Essenfeuer, so erhält man eine geschmolzene Metallmasse von kohlenstoffhaltigem Kobalt. Dieses Kobalt ist grau, gleicht im Glanze dem Gusseisen und besitzt wenig Dehnbarkeit; es zerspringt unter dem Hammer. Man kann reines und geschmolzenes Kobalt nach einem Verfahren darstellen, welches beim Eisen nicht zum Ziel führt. In eine am einen Ende verschlossene Porcellanröhre bringt man so viel oxalsaures Kobaltoxydul, als man hineinbringen kann, setzt diese mit einem Deckel verschlossene Röhre in einen hessischen

*) Brandt stellte 1739 das Kobalt zuerst im metallischen Zustande dar.

Tiegel, füllt den Zwischenraum mit Thon aus, und erhitzt im stärksten Schmiedefeuer. Das oxalsaure Kobaltoxydul zersetzt sich hierbei nach der Gleichung:

$$CoO \,.\, C_2O_3 = Co + 2\,CO_2,$$

unter Kohlensäureentwickelung in metallisches Kobalt, welches allein zurückbleibt und bei hinreichend hoher Temperatur zu einer Masse schmilzt. Das auf diese Weise erhaltene Kobalt ist stahlgrau, fähig eine schöne Politur anzunehmen, sehr dehnbar und fester als Eisen oder Nickel. Seine Dichtigkeit beträgt 8,5. Das Kobalt ist fast in gleichem Grade wie das Eisen magnetisch.

Das Kobalt verändert sich an feuchter Luft weniger schnell als das Eisen, aber mit der Zeit überzieht es sich mit einem braunschwarzen Rost. Beim Erhitzen an der Luft verwandelt es sich in Oxyd.

Das Kobalt löst sich in Chlorwasserstoffsäure und verdünnter Schwefelsäure unter Entwickelung von Wasserstoffgas, langsamer aber als Eisen oder Zink, auf.

Verbindungen des Kobalts mit Sauerstoff.

538. Das Kobalt bildet zwei genau bekannte Oxyde, das Kobaltoxydul, CoO, und das Kobaltoxyd, Co_2O_3, sowie ein noch sauerstoffreicheres Oxyd, Co_3O_5, welches Kobaltsäure genannt wird, da es nur in Verbindung mit Basen bekannt ist.

Man erhält das Kobaltoxydul in Verbindung mit Wasser durch Zusatz von Kalilauge zu der Lösung eines Kobaltoxydulsalzes. Der gallertartige, lavendelblaue Niederschlag ist eine basische Verbindung von Kobaltoxydul mit der vorhandenen Säure und er geht beim Kochen leicht in rosenrothes Kobaltoxydulhydrat über, dem sich durch Waschen mit kochendem Wasser alles Kali entziehen lässt. Durch Glühen bei abgehaltener Luft verliert es das Wasser und geht in Kobaltoxydul über. Auch beim Glühen von kohlensaurem Kobaltoxydul hinterbleibt das Kobaltoxydul in reinem Zustande, wenn die Luft abgehalten ist; aber bei Luftzutritt nimmt es Sauerstoff auf, und scheint sich in ein dem Magneteisen ähnlich zusam-

32*

mengesetztes Oxydoxydul zu verwandeln. Das Kobaltoxydul ist eine starke Basis, welche mit den Säuren roth gefärbte, den Salzen der übrigen Oxyde von der Formel RO isomorphe Salze bildet.

Das Kobaltoxyd erhält man beim Einleiten von Chlorgas in Wasser, worin Kobaltoxydulhydrat suspendirt ist; die Flüssigkeit färbt sich rosenroth, der Niederschlag schwarz. Es geht hierbei der dritte Theil des Oxyds in Chlormetall über, und der Sauerstoff desselben verbindet sich mit dem übrigen Oxyd:

$$3\,Co\,O + Cl = Co_2\,O_3 + Co\,Cl.$$

Fällt man das gelöste Chlorkobalt durch Kali, und leitet abermals Chlor durch die Flüssigkeit, so kann man sämmtliches Kobaltoxydul in Kobaltoxyd überführen; schneller kommt man zum Ziel, wenn man Kobaltoxydulhydrat sogleich mit einer Lösung von unterchlorigsaurem Alkali behandelt.

Kobaltoxydulsalze.

539. Die Kobaltoxydulsalze sind meistens johannisbeerroth oder pfirsichblüthroth gefärbt; ihre Lösungen sind meistens hellroth und nur einige derselben, wie das Einfach-Chlorkobalt, besitzen im concentrirten Zustande eine schöne blaue Farbe. Diese Farbenänderung ist entweder von einer Aenderung des Wassergehalts oder von dem Uebergang in eine andere Modification abhängig. Man beobachtet sie auch beim Erhöhen der Temperatur. Die rosenroth gefärbten Krystalle von Chlorkobalt nehmen beim gelinden Erwärmen eine schön blaue Farbe an, ohne dabei merklich Wasser zu verlieren, denn beim Erkalten erhalten sie wieder ihre ursprüngliche Farbe. Schreibt man auf ein Papier mit einer in eine verdünnte Lösung von Chlorkobalt getauchten Feder, so sind die Schriftzüge nach dem Verdunsten des Wassers nicht bemerklich, weil das Chlorkobalt sich in seiner rothen Modification befindet. Nähert man das Papier aber dem Feuer, so geht das Chlorkobalt in Folge der höheren Temperatur in die blaue Modification über, und die Schriftzüge kommen auf dem Papier deutlich zum Vorschein. Je mehr das Papier erkaltet, um so mehr verwischen sich die

Schriftzüge, und sie verschwinden gänzlich, wenn das Papier nicht zu stark erhitzt wurde. In der nämlichen Weise kann man die Schrift mehrmals hervortreten und verschwinden lassen. Diese Eigenschaft hat das Chlorkobalt allgemeiner bekannt gemacht und ihm den Namen sympathetische Tinte gegeben.

Die Lösungen der Kobaltoxydulsalze geben mit Kali oder Natron in der Kälte lavendelblaue Niederschläge; Ammoniak fällt die Lösungen nicht, wenn sie überschüssige Säure enthalten, weil ein durch Ammoniak nicht zersetzbares Ammoniakdoppelsalz sich bildet.

Kohlensaure Alkalien geben einen rosenrothen Niederschlag von kohlensaurem Kobaltoxydul. Phosphorsaure und arsensaure Alkalien fällen die Kobaltsalze pfirsichblüthroth; Ferrocyankalium fällt sie schmutzig grün.

Die freie Säure enthaltenden Kobaltsalze werden durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt; Schwefelammonium fällt wasserhaltiges schwarzes Schwefelkobalt.

Das schwefelsaure Kobaltoxydul stellt man durch Auflösen von Kobaltoxydul in Schwefelsäure dar; bei gewöhnlicher Temperatur krystallisirt es mit 7 Aeq. Wasser, $CoO . SO_3 + 7HO$, in der nämlichen Form wie das schwefelsaure Eisenoxydul. Die zwischen 50° und 30° C. entstandenen Krystalle enthalten nur 6 Aeq. Wasser, sie haben die monoklinometrische Form der entsprechenden schwefelsauren Magnesia.

Das salpetersaure Kobaltoxydul erhält man durch Auflösen des Metalls oder des Oxyds in Salpetersäure; beim Erhitzen zersetzt es sich leicht, und bei geeigneter Temperatur kann man es in $CoO . Co_2O_3$ verwandeln.

Das oxalsaure Kobaltoxydul scheidet sich auf Zusatz von Oxalsäure zu einer Lösung von schwefelsaurem Kobaltoxydul in kleinen, rosenrothen Krystallen ab. Dieses Salz ist in Wasser sehr wenig löslich.

Das arsensaure Kobaltoxydul kommt als ein karmoisinrothes Mineral, Kobaltblüthe genannt, von der Formel $3CoO . AsO_5 + 8HO$ vor.

Chlorkobalt: CoCl.

540. Man stellt das Chlorkobalt durch Auflösen von Kobaltoxydul in Chlorwasserstoffsäure dar. Beim Eindampfen erhält man rothgefärbte monoklinometrische Krystalle von der

Zusammensetzung $Co Cl + 6 HO$, welche beim Erwärmen blau werden.

Kobalt-Ammoniak-Verbindungen.

541. Versetzt man die Lösung von Kobaltoxydulsalzen oder Kobaltchlorür mit überschüssigem Ammoniak und lässt die klare Flüssigkeit einige Zeit an der Luft stehen, so absorbirt sie Sauerstoff, färbt sich tief roth und giebt auf Zusatz von Säuren roth gefärbte, krystallinische Niederschläge.

Wendet man hierbei Chlorkobalt an und setzt, nachdem die Lösung dunkelroth geworden ist, kalte concentrirte Chlorwasserstoffsäure zu, so scheidet ein ziegelrother Niederschlag, von der Zusammensetzung $5 NH_3 . Co_2 Cl_3 + 2 HO$, aus. Die Entstehung dieser Verbindung erklärt sich nach der Gleichung:

$$5 NH_3 + 2 Co Cl + O + HCl = 5 NH_3 . Co_2 Cl_3 + HO.$$

Man hat diesen Körper **Roseokobaltchlorid** genannt, da er sich wie die Chlorverbindung eines zusammengesetzten Metalls $5 NH_3 . Co_2$ verhält. Es ist in kaltem Wasser löslich, leichter jedoch in der Wärme, wenig in sauren Flüssigkeiten.

Eine mit überschüssigem Ammoniak versetzte Lösung von schwefelsaurem Kobaltoxydul verhält sich in ähnlicher Weise wie die des Chlorkobalts. Versetzt man sie, nachdem sie dunkelroth geworden ist, in der Kälte mit Schwefelsäure, so scheidet sich **schwefelsaures Roseokobaltoxyd**, $5 NH_3 . Co_2 O_3 . 3 SO_3 + 5 HO$, als kirschrothes krystallinisches Pulver ab, das in kaltem Wasser nur sehr wenig löslich ist. Die Lösung des Roseokobaltchlorids scheidet auf Zusatz von oxalsaurem Ammoniak kirschrothe Krystalle von **oxalsaurem Roseokobaltoxyd**, $5 NH_3 . Co_2 O_3 . 3 C_2 O_3 + 6 HO$, ab.

Kocht man die dunkelrothe Lösung von Roseokobaltchlorid mit Chlorwasserstoffsäure, so färbt sie sich violettroth und beim Erkalten bilden sich glänzende, violettrothe, quadratische Krystalle $5 NH_3 . Co_2Cl_3$; dieselben sind mit Roseokobaltchlorid gleich zusammengesetzt (ausgenommen, dass sie kein Krystallwasser enthalten), unterscheiden sich aber in ihrem Verhalten gegen andere Stoffe wesentlich von ihnen. Man hat sie **Purpureokobaltchlorid** genannt. Sie sind in Wasser mit vio-

letter Farbe leicht löslich, wenig in Chlorwasserstoffsäure oder Salzlösungen. Durch Zusatz von Oxalsäure fällt aus der Lösung derselben oxalsaures Purpureokobaltoxyd, $5 NH_3 . Co_2 O_3 . 2 C_2 O_3 + 3 HO$, in violetten Krystallnadeln nieder, die in Wasser fast unlöslich sind. Auch die anderen Salze des Purpureokobaltoxyds enthalten nur 2 Aeq. Säure, während die des Roseokobaltoxyds 3 Aeq. enthalten. Kocht man die neutrale Lösung von schwefelsaurem Roseokobaltoxyd, so entweicht Ammoniak, es scheidet sich ein schwarzes Pulver von Kobaltoxydoxydulhydrat, $Co_2 O_3 . Co O + 3 HO$, ab, während die Lösung schwefelsaures Luteokobaltoxyd enthält. Dasselbe Salz erhält man leichter durch Uebergiessen von schwefelsaurem Roseokobaltoxyd mit Ammoniak, wobei es sich augenblicklich gelb färbt.

Die Luteokobaltverbindungen erhält man auch direct durch Aussetzen einer mit viel Salmiak und Ammoniak vermischten Lösung von Chlorkobalt an die Luft, wobei gewöhnlich — doch nicht immer — orangegelbe Nadeln von Luteokobaltchlorid, $6 NH_3 . Co_2 Cl_3$, sich abscheiden, deren Menge durch Zufügen von Chlorwasserstoffsäure sich noch vermehrt. Es ist in kochendem Wasser leicht löslich und scheidet sich beim Erkalten wieder unverändert ab. Das schwefelsaure Luteokobaltoxyd, das man, wie oben erwähnt, aus dem schwefelsauren Roseokobaltoxyd darstellen kann, bildet rhombische, gelb gefärbte Krystalle von der Formel $6 NH_3 . Co_2 O_3 . 3 SO_3 + 5 HO$. Es ist in kaltem Wasser kaum löslich, ziemlich leicht in warmem Wasser.

Die Oxyde der vorher erwähnten Salze lassen sich durch Zersetzung der schwefelsauren Salze mit Barytwasser in Lösung erhalten, zerfallen aber leicht in Ammoniak und Kobaltoxyd. Dasselbe geschieht, doch weniger leicht, beim Kochen der neutralen Salze, während sie selbst beim Erhitzen mit starken Säuren keine Zersetzung (in Ammoniak- und Kobaltsalze) erleiden.

Ausser den hier beschriebenen Salzen hat man noch mehrere andere ähnliche Verbindungen, welche man Fuscokobaltsalze und Praseokobaltsalze genannt hat, dargestellt, welche wir nicht näher anführen wollen.

Die nähere Zusammensetzungsweise dieser höchst merkwürdigen Verbindungen ist noch wenig aufgeklärt, und wir enthalten uns daher näher darauf einzugehen. Bei den einfachen zusammengesetzten Platinbasen (710.) werden wir eine

Betrachtungsweise anführen, die man auch auf diese Kobaltbasen angewendet hat.

Verbindungen des Kobalts mit Arsen und Schwefel.

542. In der Natur kommen mehrere Verbindungen des Arsens mit Kobalt krystallisirt vor, aber gewöhnlich enthalten diese Mineralien gleichzeitig Arsenverbindungen des Nickels und Eisens. Der Speisskobalt, Co As, findet sich in zinnweissen, metallglänzenden Krystallen des regulären Systems. Der Kobaltkies, welcher gleichfalls im regulären System krystallisirt, ist röthlich silberweiss, metallglänzend und wesentlich nach der Formel $Co_3 S_4 = Co S + Co_2 S_3$ zusammengesetzt, doch enthält er gewöhnlich Nickel und Eisen. Das Kobalt kommt auch gleichzeitig mit Arsen und Schwefel verbunden als $Co As + Co S_2$ oder sogenannter Kobaltglanz in metallglänzenden, röthlich silberweissen regulären Krystallen vor.

Kobaltidcyanverbindungen.

543. Die Kobaltoxydulsalze geben mit Cyankalium einen schmutzig rothen Niederschlag von Cyankobalt, der in überschüssigem Cyankalium sich löst, durch Säuren aber wieder gefällt wird. Kocht man die Lösung desselben in Cyankalium, so entweicht Wasserstoffgas, und es entsteht eine dem Ferridcyankalium entsprechende Verbindung, $3 K . Cy_6 Co_2$, Kobaltidcyankalium genannt, welche beim Abdampfen der Lösung in monoklinometrischen, blassgelben Krystallen erhalten wird: ($2 Co Cy + 4 K Cy + H O = 3 K . Cy_6 Co_2 + K O + H$). Die Lösung des Kobaltidcyankaliums wird durch Säuren nicht gefällt. Mit den meisten Metallsalzen giebt sie unlösliche Niederschläge, in welchen die 3 Aeq. Kalium durch 3 Aeq. anderer

Metalle ersetzt sind. Mit Kupferoxydsalzen z. B. erhält man einen hellblauen in Wasser und Säuren unlöslichen Niederschlag von der Zusammensetzung $3Cu . Cy_6Co_2 + 7HO$. Durch Behandeln des Niederschlags mit Schwefelwasserstoff wird die Kobaltidcyanwasserstoffsäure, $3H . Cy_6Co_2$, erhalten, die aus der concentrirten Lösung in farblosen Nadeln krystallisirt.

Smalte.

544. Das Kobaltoxydul verbindet sich leicht mit schmelzbaren kieselsauren Salzen zu schön blau gefärbten Gläsern. Man wendet es daher in grosser Menge zum Färben des Porcellans an; die dadurch erzeugte Farbe widersteht den höchsten Temperaturen, wenn nicht desoxydirende Stoffe gegenwärtig sind.

Man bereitet fabrikmässig ein blaues, kobalthaltiges Glas, welches in feines Pulver verwandelt zum Bläuen des Papiers und der Leinwand angewendet wird. Man nennt dasselbe Smalte.

Nickel.

Aequivalent: Ni = 29,0.

545. Man stellt das Nickel*) auf dieselbe Weise wie das Kobalt in metallischem Zustande dar. Hat man das Nickel bei möglichst gelinder Hitze reducirt, so entzündet sich das pulverförmige Metall, sobald es an die Luft gebracht wird. Das in einem Kohlentiegel im Essenfeuer reducirte Nickel verbindet sich mit Kohlenstoff und schmilzt zu einer Metallmasse.

*) Wurde als eigenthümliches Metall 1731 von Cronstedt und Bergemann erkannt.

Durch Erhitzen von oxalsaurem Nickeloxydul in dem heftigsten Schmiedefeuer erhält man reines Nickel in geschmolzenem Zustande.

Die Darstellung des Nickels im Grossen aus den Schwefel und Arsen enthaltenden Nickelerzen, in welchen das Nickel stets von Kobalt, Eisen und Kupfer begleitet ist, wird als Fabrik-Geheimniss angesehen. Im Allgemeinen entfernt man Arsen und Schwefel zum Theil durch Rösten, behandelt den Rückstand mit Salzsäure, worin die Metalloxyde nebst Arsensäure sich lösen, und fällt durch wenig Kalkmilch und Chlorkalk zuerst arsensaures Eisenoxyd sowie Kupferoxyd aus, worauf man durch einen weiteren Zusatz von Chlorkalk Kobaltoxyd niederschlägt. So lange hierbei noch Kobalt in Lösung sich befindet, fällt kein Nickel nieder; nach Abscheidung des Kobaltoxyds schlägt man durch weiteren Zusatz von Kalkmilch das Nickel vollständig als Nickeloxydulhydrat nieder. Man trocknet dasselbe und reducirt das Nickel durch Glühen mit Kohle oder kohlereichen organischen Stoffen.

Das Nickel ist ein weisses, etwas grau gefärbtes Metall; ebenso dehnbar als Kobalt, lässt es sich zu Platten schlagen und zu sehr feinem Draht ziehen, da es eine bedeutende absolute Festigkeit besitzt. Seine Dichtigkeit beträgt etwa 8,8. Es ist fast ebenso stark magnetisch wie das Eisen, verliert aber diese Eigenschaft beim Erhitzen auf 400° C. An feuchter Luft hält es sich sehr gut, und verwandelt sich erst beim Erhitzen an der Luft in Oxyd. In Chlorwasserstoffsäure und in verdünnter Schwefelsäure löst es sich unter Entwickelung von Wasserstoffgas auf.

Verbindungen des Nickels mit Sauerstoff.

546. Es giebt zwei Oxyde des Nickels:

Das Nickeloxydul, Ni O, wird in Verbindung mit Wasser durch Zusatz von Kalilauge zu einer Lösung von schwefelsaurem Nickeloxydul als apfelgrüner Niederschlag erhalten, welcher, nach sorgfältigem Auswaschen mit kochendem Wasser bei Luftabschluss geglüht, reines Nickeloxydul von grünlich-

grauer Farbe hinterlässt. Man kann es auch durch Glühen von kohlensaurem Nickeloxydul darstellen; auch das salpetersaure Nickeloxydul hinterlässt beim Glühen Oxydul, doch muss man, um dasselbe rein zu erhalten, eine möglichst starke Hitze geben.

Das Nickeloxyd, Ni_2O_3, erhält man durch Einwirkung von Chlorgas auf in Wasser vertheiltes Nickeloxydulhydrat; einfacher ist es, das Nickeloxydul mit einer Lösung von unterchlorigsaurem Natron zu behandeln. Das auf diese Weise dargestellte Hydrat von Nickeloxyd ist ein schwarzes Pulver, welches sich in Chlorwasserstoffsäure unter Entwickelung von Chlorgas löst.

Nickeloxydulsalze.

547. In wasserhaltigem Zustande sind die Nickeloxydulsalze schön grün gefärbt; aber die meisten werden durch den Verlust des Wassers gelb. Ihre Lösungen zeigen eine schön smaragdgrüne Farbe; sie werden durch fixe Alkalien apfelgrün gefällt. Ammoniak fällt die mit überschüssiger Säure versetzten Lösungen nicht, und in neutralen Lösungen tritt nur eine theilweise Fällung ein; durch überschüssiges Ammoniak wird auch dieser Niederschlag mit blauer Farbe gelöst. Kohlensaures Kali oder Natron bringen in den Nickellösungen hellgrüne Niederschläge von basisch kohlensaurem Nickeloxydul, $NiO \cdot CO_2 + NiO \cdot HO$, hervor. Phosphorsaure und arsensaure Alkalien geben blassgrüne Niederschläge; Ferrocyankalium fällt sie grünlich-weiss. Die Lösungen der Nickeloxydulsalze werden, wenn sie überschüssige Säure enthalten, von Schwefelwasserstoff nicht gefällt, aber in den neutralen Lösungen derselben, besonders wenn das Nickeloxydul mit einer schwachen Säure verbunden ist, entsteht ein schwarzer Niederschlag von wasserhaltigem Schwefelnickel, Schwefelammonium giebt mit Nickelsalzen denselben Niederschlag. Die Nickeloxydulsalze geben mit Cyankalium einen grünen Niederschlag von Cyannickel, der in überschüssigem Cyankalium sich löst. Beim Eindampfen krystallisirt eine Doppelverbindung $NiCy + KCy$.

Aus der Lösung scheidet Quecksilberoxyd alles Nickeloxydul ab, indem sich lösliches Cyanquecksilber bildet. Da das Kobalt sich gegen Cyankalium verschieden verhält, insofern das Kobaltidcyankalium durch Quecksilberoxyd nicht gefällt wird, so wendet man Cyankalium und Quecksilberoxyd zur Trennung von Nickel und Kobalt an.

Das schwefelsaure Nickeloxydul, $NiO . SO_3$, krystallisirt leicht mit 7 Aeq. Krystallwasser. Die aus neutralen Lösungen sich abscheidenden dunkelgrünen Krystalle haben die Form des Bittersalzes (rhombisches Krystallsystem); aus stark sauren Lösungen scheiden sich quadratische Krystalle aus, welche 6 Aeq. Wasser enthalten.

Auf Zusatz von Oxalsäure zu einer Lösung von schwefelsaurem Nickeloxydul entsteht anfangs kein Niederschlag; aber nach einiger Zeit, schneller beim Kochen, scheidet sich das oxalsaure Nickeloxydul als krystallinisches Pulver fast vollständig ab, so dass nur eine kleine Menge davon in Lösung bleibt.

Verbindungen des Nickels mit Arsen und Schwefel.

548. Das Schwefelnickel, NiS, findet sich als Mineral, Haarkies genannt, in der Natur; viele Magnetkiese enthalten geringe Mengen von Schwefelnickel beigemengt. Der Kupfernickel ist ein Mineral von der Formel Ni_2As. Der dem Glanzkobalt entsprechende und ähnliche Nickelglanz hat die Zusammensetzung $NiAs + NiS_2$.

Bei der Fabrikation der Smalte aus nickelhaltigen Kobalterzen scheidet sich unter der geschmolzenen Glasmasse die sogenannte Kobaltspeise (oder Nickelspeise) in metallglänzenden, häufig krystallinischen Massen ab. Sie besitzt gewöhnlich die Zusammensetzung Ni_3As. Man benutzt sie zur Darstellung des Nickels.

Neusilber oder Argentan.

549. Das Nickel findet in den Gewerben sehr häufig Anwendung, da es mehrere silberweisse und einer schönen Politur fähige Legirungen bildet. Das gewöhnliche Neusilber besteht aus 100 Thln. Kupfer, 60 Thln. Zink und 40 Thln. Nickel. Je grösser man den Nickelgehalt nimmt, um so mehr nähert sich die Farbe der Legirung, der des Silbers. Man verfertigt daraus verschiedene Verzierungen, namentlich an Wagen, Geschirren, Sporen, und wendet es auch zu Löffeln, Gabeln und Küchengeräthen an. Häufig werden die Gegenstände mit einer sehr dünnen Schicht von metallischem Silber überzogen (auf galvanischem Wege), wodurch sie im Ansehen von Silberwaaren nicht zu unterscheiden sind.

Zink.

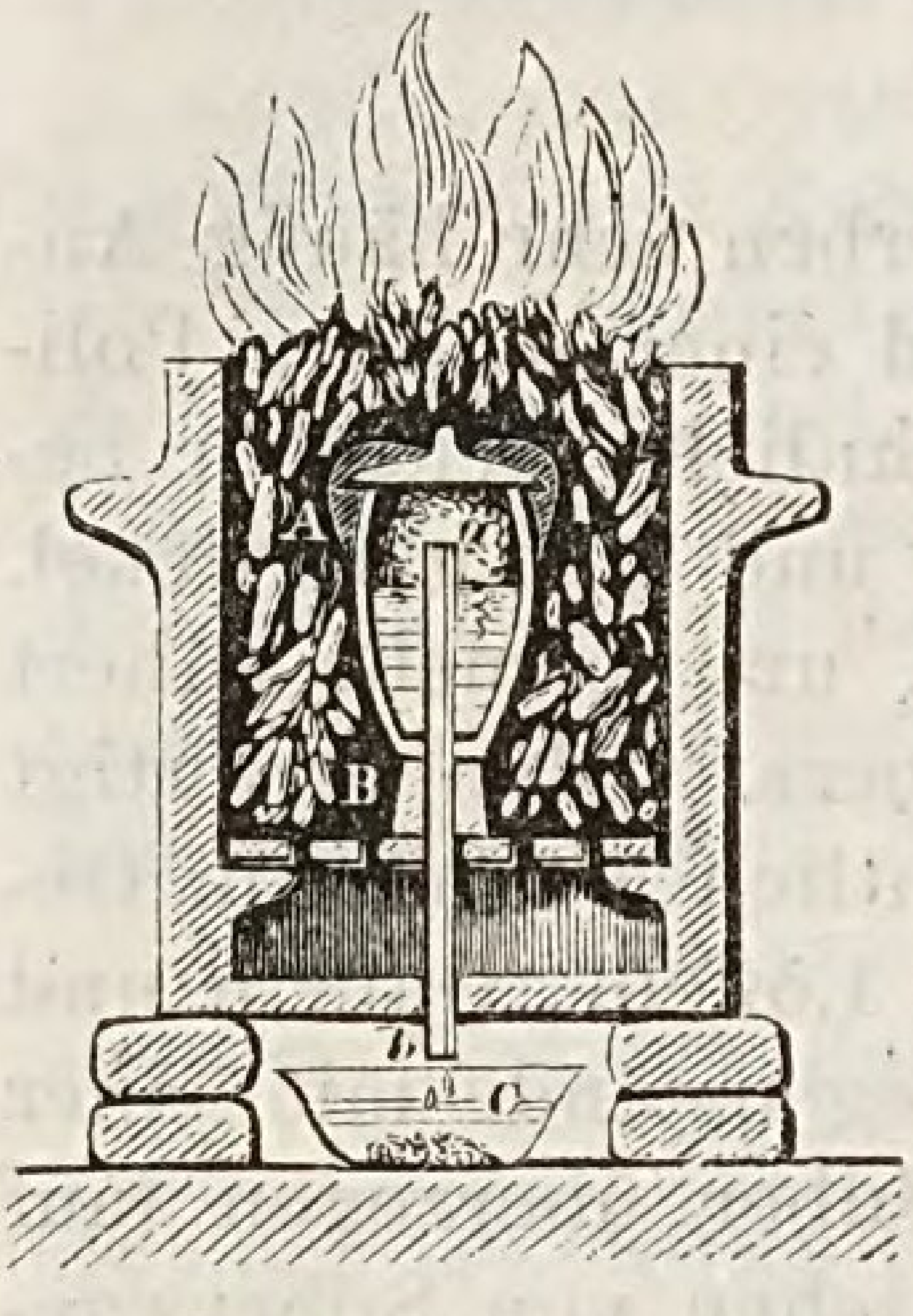
Aequivalent: Zn = 32,5.

550. Das Zink wird jetzt zu sehr vielen Zwecken verwendet; das käufliche Zink ist übrigens nicht ganz rein, und nur das zu feinen Platten ausgewalzte Metall nähert sich fast der vollkommenen Reinheit, weil schon die Gegenwart geringer Verunreinigungen hinreicht, die Dehnbarkeit des Zinks bedeutend zu vermindern und es für das Auswalzen unfähig zu machen.

Das Zink schmilzt bei etwa 500^0 C. und siedet bei 1040^0 C.; man kann es daher durch Destillation reinigen. Zu diesem Zweck bringt man käufliches Zink in eine irdene Retorte, stellt diese in einen Flammofen und taucht den Hals der Retorte in eine mit Wasser gefüllte Schüssel unter, worin sich das destillirte Zink verdichtet. Besser nimmt man die Destillation des Zinks in folgendem Apparat vor: Ein thönerner Tiegel *A* (Fig. 147 a. f. S.) wird am Boden durchbohrt und auf einen gleichfalls mit einem Loch versehenen

Stein *B* gestellt. In die beiden entsprechend weiten Löcher wird eine Thonröhre *ab* genau eingepasst, die oben bis an das Ende des Tiegels geht und unten aus dem Ofen herausragt. Das zu destillirende Zink bringt man in den Tiegel, lutirt den Deckel luftdicht und erhitzt ihn im Ofen, bis das anfangs geschmolzene Zink sich in Dampf verwandelt. Der Dampf hat keinen anderen Ausweg als die Röhre, in welcher er sich durch Abkühlung wieder verdichtet. Das geschmolzene Metall fliesst dann in der Röhre herunter und wird in einer mit Wasser gefüllten Schüssel *C* gesammelt. Man nennt dies eine *Destillatio per descensum*.

Fig. 147.



Durch Destillation wird das Zink indessen nicht von allen Metallen frei erhalten, weil sie in so hoher Temperatur stattfindet, dass ein Theil der beigemengten Metalle von den Zinkdämpfen übergerissen wird.

Das Zink ist bläulich-weiss gefärbt und zeigt auf dem frischen Bruch grosse glänzende Krystallblätter. Bei gewöhnlicher Temperatur ist es brüchig, wird aber etwas über 100° C. dehnbar, und bei 200° C. abermals spröde, und zwar in so hohem Grade, dass es sich in einem Mörser pulvern lässt.

Die Unbekanntschaft mit diesem eigenthümlichen Verhalten des Zinks hat der Anwendung desselben in den Gewerben anfangs viele Schwierigkeiten bereitet, und in alten Zeiten hat man das Zink nur in seinen Legirungen verwendet. Jetzt wird es zu dünnen Platten ausgewalzt, mit welchen man die Häuser deckt, und woraus man Badewannen oder andere grosse Gefässe verfertigt. Man darf aber diese Gefässe niemals zur Aufbewahrung von Nahrungsmitteln benutzen, weil das Zink an der Luft und in Berührung mit selbst schwachen Säuren sich leicht oxydirt und giftige Salze liefert.

Die Dichtigkeit des Zinks schwankt zwischen 7,00 und 7,20, je nachdem es geschmolzen oder ausgewalzt ist.

551. Das Zink ist sehr leicht oxydirbar und seine Oberfläche wird an feuchter Luft sehr bald matt; die Oxydation findet aber nur auf der Oberfläche statt. Erhitzt man es an der Luft über seinen Schmelzpunkt, so fängt es Feuer und verbrennt mit weisser, stark leuchtender Flamme, deren Glanz

hauptsächlich dadurch bewirkt wird, dass der Zinkdampf durch seine Vereinigung mit Sauerstoff ein nicht flüchtiges Oxyd bildet, das sich in der Flamme abscheidet und zum Weissglühen erhitzt wird. Das Zink löst sich leicht in verdünnter Schwefelsäure und in Chlorwasserstoffsäure unter Entwickelung von Wasserstoff auf. Das reine Metall löst sich hierbei schwieriger als wenn es mit anderen Metallen verunreinigt ist. Das Zink zersetzt in der Hitze den Wasserdampf leicht unter Entwickelung von Wasserstoffgas, und bei fein zertheiltem Metall fängt diese Zersetzung schon in einer 100^0 C. wenig übersteigenden Temperatur an.

Das Zink löst sich auch in kochender Kali- oder Natronlauge mit Entwickelung von Wasserstoff zu löslichen Zinkoxyd-Alkaliverbindungen auf; berührt man das Zink mit einem Stück Eisen, so findet die Zersetzung des Wassers in der alkalischen Flüssigkeit schon in der Kälte statt. Es löst sich hierbei nur Zink auf, und das Eisen wirkt nur dadurch, dass es mit dem Zink ein Volta'sches Paar bildet, in welchem letzteres das positive Element ausmacht und hierdurch eine hinreichende Verwandtschaft zum Sauerstoff erhält, um das Wasser in Gegenwart von Alkali bei gewöhnlicher Temperatur zu zerlegen. Diese Zersetzung des Wassers in alkalischen Flüssigkeiten findet namentlich bei den verzinkten oder galvanisirten Eisenplatten leicht statt. Auf der Wand des Gefässes scheiden sich hierbei leicht kleine, aber glänzende Krystalle von Zinkoxydhydrat, $ZnO + HO$, ab.

Verbindung des Zinks mit Sauerstoff.

552. Es giebt nur ein Oxyd des Zinks, das Zinkoxyd, ZnO, eine starke Basis, welche in ihren Salzen mit der Magnesia, dem Eisen-, Kobalt- und Nickeloxydul isomorph ist. Man erhält das Zinkoxyd durch Erhitzen des Metalls an der Luft, bis dieses sich entzündet. Nimmt man das Erhitzen in einem schief stehenden Tiegel vor, so bekleiden sich die Wände des Tiegels mit einer weissen, flockigen Substanz, und ein Theil

derselben wird von dem Luftzug fortgerissen. Die alten Chemiker nannten es *Lana philosophica*.

Man erhält das Zinkoxyd hierdurch zuweilen mit kleinen Antheilen von Metall vermengt, und muss es daher durch Schlämmen reinigen. Das reine Zinkoxyd stellt man aber besser durch Glühen von salpetersaurem Zinkoxyd oder basisch kohlensaurem Zinkoxyd dar, welches letztere beim Fällen einer Zinklösung mit kohlensaurem Alkali niedergeschlagen wird. Die Lösungen der Zinkoxydsalze geben mit Kali einen weissen Niederschlag von Zinkoxydhydrat, welcher aber sehr hartnäckig etwas Kali zurückhält.

Das wasserfreie Zinkoxyd ist weiss, beim Erhitzen wird es gelb, nimmt aber beim Erkalten wieder seine ursprüngliche Farbe an.

Durch Vermischen von Zinkoxyd mit trocknenden Oelen erhält man eine weisse Oelfarbe, welche die aus Bleiweiss bereitete Farbe vollkommen ersetzen kann. Seit Kurzem wird das Zinkweiss im Grossen dargestellt. Es hat vor dem Bleiweiss den Vorzug, dass es durch schwefelwasserstoffhaltige Ausdünstungen nicht geschwärzt wird und die Arbeiter in den Fabriken nicht den gefährlichen Krankheiten aussetzt, wie das Bleiweiss.

Zinkoxydsalze.

553. Die Zinkoxydsalze sind farblos, wenn die Säure selbst keine eigenthümliche Farbe besitzt. Ihre Lösungen geben mit Kali, Natron oder Ammoniak Niederschläge, die sich auf Zusatz von überschüssigem Alkali lösen. Die Lösungen der kohlensauren Alkalien geben, wie auch das Ferrocyankalium, phosphorsaure und arsensaure Alkalien, weisse Niederschläge. Schwefelwasserstoff fällt die mit Säure versetzten Lösungen der Zinksalze nicht, Schwefelammonium giebt einen weissen Niederschlag.

Schwefelsaures Zinkoxyd.

554. Das schwefelsaure Zinkoxyd, $ZnO \cdot SO_3$, ist das wichtigste Zinksalz; es wird in den Laboratorien durch Auflösen

von Zink in verdünnter Schwefelsäure dargestellt. Bei gewöhnlicher Temperatur krystallisirt es mit 7 Aeq. Krystallwasser, wovon 6 leicht in einer 100^0 C. nur wenig übersteigenden Temperatur weggehen. Die Krystalle gehören zum rhombischen System und zeigen genau die Form des Bittersalzes. Es löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in seinem zwei- bis dreifachen Gewicht Wasser, bei 100^0 C. ist seine Löslichkeit unendlich gross, da es schon in seinem Krystallwasser schmilzt.

Im Grossen wird das schwefelsaure Zinkoxyd durch Rösten der Blende (Schwefelzink) dargestellt, welches in Haufen vorgenommen wird. Ein Theil des Schwefels entweicht hierbei als schweflige Säure, aber ein grosser Theil des Schwefelzinks verwandelt sich, wenn nicht zu stark erhitzt wird, in schwefelsaures Zinkoxyd. Die geröstete Masse wird mit Wasser ausgezogen und die Lösung zur Krystallisation verdampft. Man schmilzt gewöhnlich, um es zum Transport geeigneter zu machen, das Salz in seinem Krystallwasser und giesst die Flüssigkeit in Formen, worin es in backsteinartigen Stücken erstarrt. Man wendet dieses Salz unter dem Namen weisser Vitriol in Kattundruckereien an.

Kohlensaures Zinkoxyd.

555. Auf Zusatz von kohlensaurem Natron zu der Lösung von schwefelsaurem Zinkoxyd fällt nicht einfach-kohlensaures Zinkoxyd, sondern ein basisch kohlensaures Zinkoxyd, $2(ZnO . CO_2) + 3(ZnO . HO)$, nieder. Das einfach-kohlensaure Zinkoxyd kommt dagegen als edler Galmei in der Natur vor, und ist eines der häufigsten Zinkerze. Gewöhnlich kommt der Galmei in derben Massen vor, seltener findet er sich in Rhomboëdern, ähnlich dem Kalkspath, und erhält alsdann den Namen Zinkspath.

Kieselsaures Zinkoxyd.

556. Das rhombisch krystallisirte Kieselzinkerz (auch Galmei genannt), $2 ZnO . SiO_2 +$ aq., wird neben Zinkspath zur Darstellung des Zinks angewendet.

Verbindung von Zink mit Schwefel.

557. Beim Erhitzen von Zinkfeile mit Schwefelblumen entsteht Schwefelzink, aber es ist schwer, auf diese Weise alles Zink in Schwefelzink überzuführen. Man erreicht besser den Zweck, wenn man ein sehr inniges Gemenge von Zinkoxyd und Schwefelblumen erhitzt, wobei der Sauerstoff sich mit Schwefel zu schwefliger Säure vereinigt und Schwefelzink, ZnS, als gelblich-weisses Pulver hinterbleibt. Das Schwefelzink kommt in der Natur sehr häufig vor; es ist ein gelblichbraunes, durchscheinendes, in regulären Octaëdern krystallisirtes Mineral, welches die Mineralogen Blende nennen.

Verbindung von Zink und Chlor.

558. Das Zink wird von gasförmigem Chlor leicht angegriffen und in einen weissen, butterartigen, leicht schmelzbaren Körper verwandelt, der bei der Rothglühhitze destillirt. Dieses Chlorzink, $ZnCl$, erhält man auch durch Behandlung von Zink mit Chlorwasserstoffsäure in Lösung; beim Abdampfen und Erkalten gesteht dann die Flüssigkeit zu einer krystallinischen Masse. Das Chlorzink ist in Wasser sehr leicht löslich, selbst zerfliesslich, und löst sich auch in Alkohol reichlich auf. Dampft man eine wässerige Lösung von Chlorzink kochend ein, so steigt der Siedepunkt fortwährend bis 250° C., bei welcher Temperatur das Chlorzink wasserfrei, aber flüssig ist. Man kann es hierauf bis 400° C. erhitzen, ohne dass viel verdampft, und man benutzt diese Eigenschaft des Chlorzinks häufig, um Körper in einer Flüssigkeit auf eine hohe, aber bestimmte Temperatur zu erhitzen. Man wendet daher das Chlorzinkbad in vielen Fällen statt des Oelbades an. Das Chlorzink siedet bei 700° bis 750° C.

Das Chlorzink wird ferner zur Conservirung anatomischer Präparate angewendet.

Metallurgie des Zinks.

559. Zur Gewinnung des Zinks im Grossen wird hauptsächlich der edle Galmei (555.), sowie Kieselzinkerz und auch wohl Blende angewendet.

Die Theorie der metallurgischen Behandlung des Galmeis ist sehr einfach. Man glüht denselben zuerst, wodurch er die

Fig. 148.

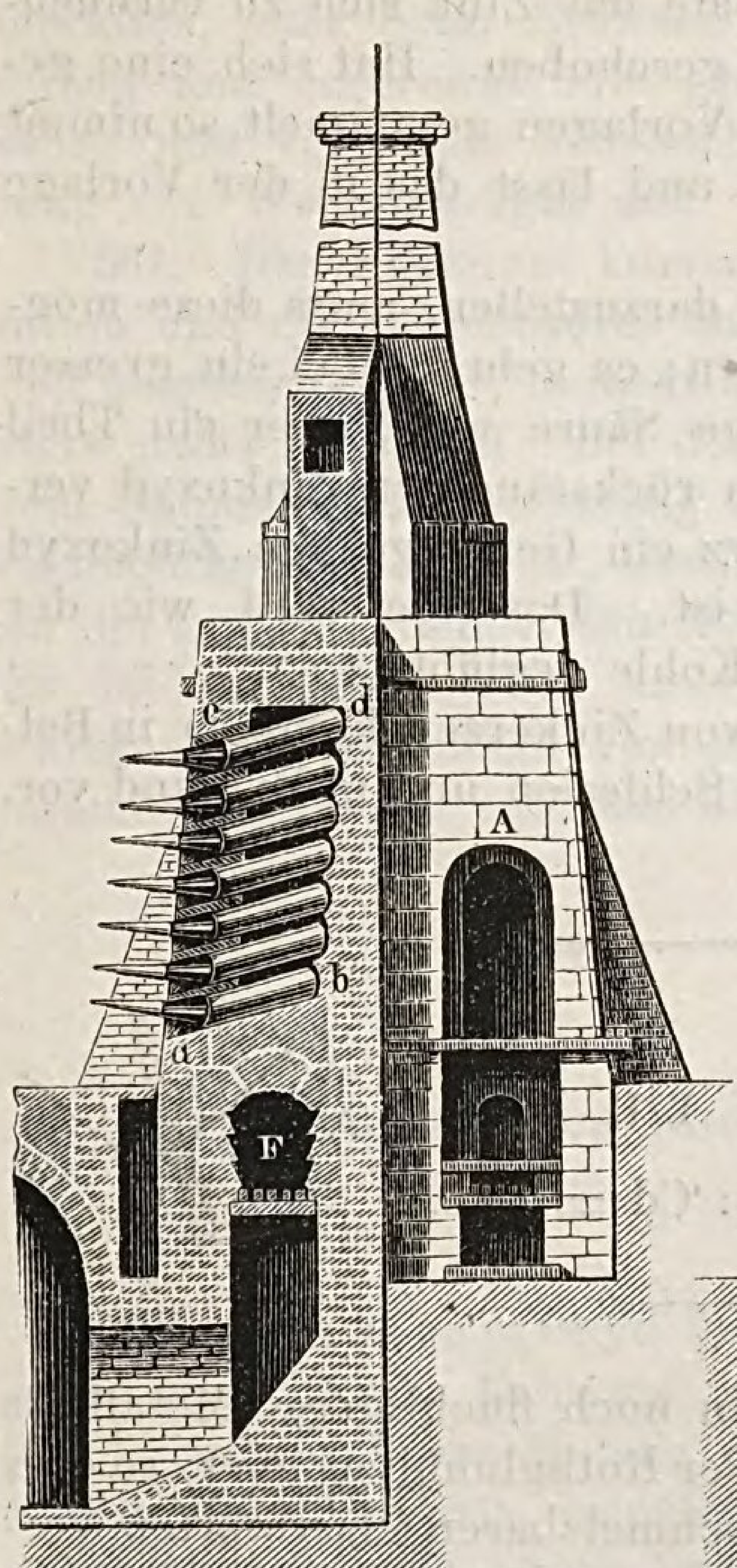
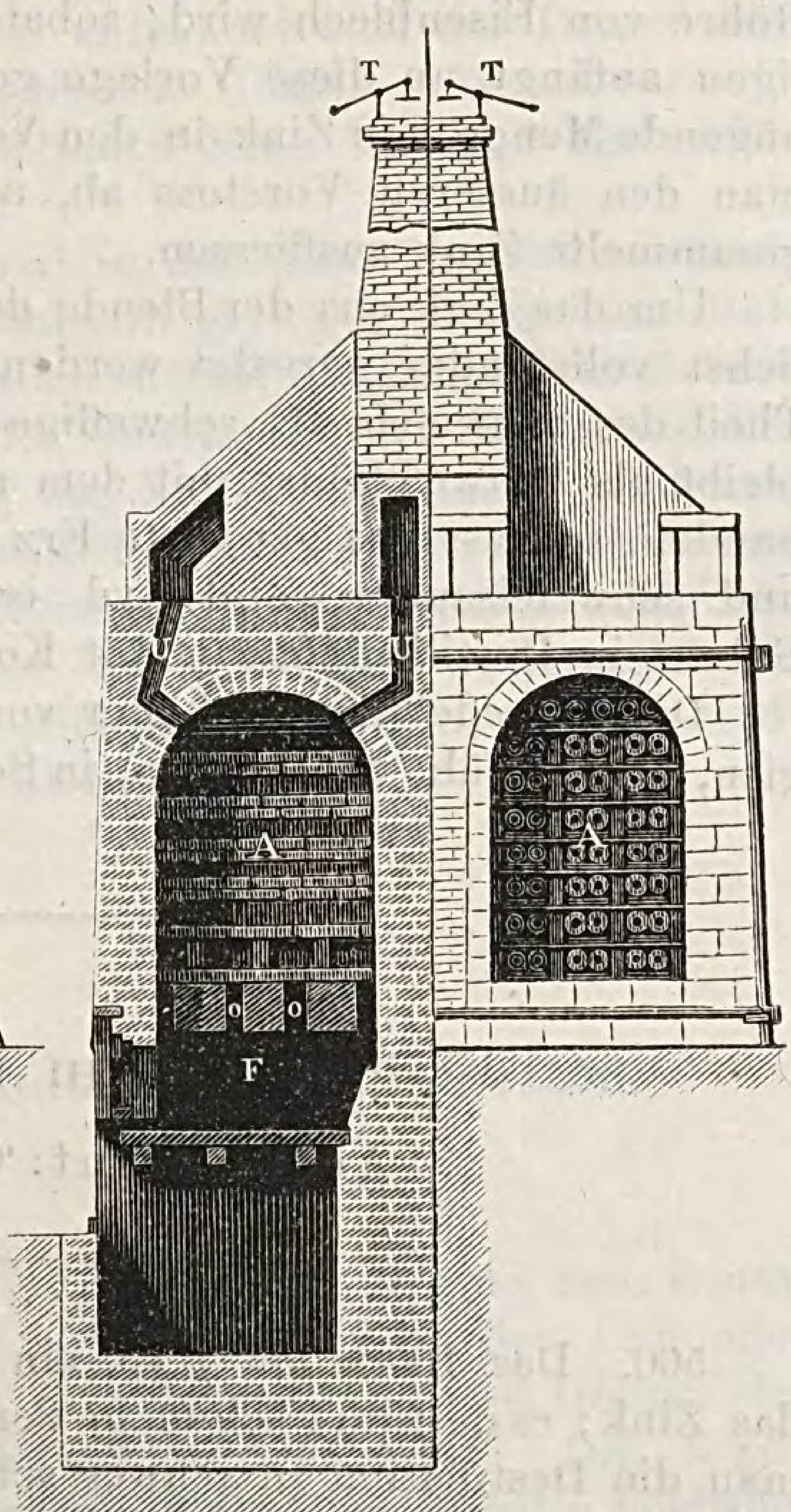


Fig. 149.



Kohlensäure verliert und mürbe wird, pulvert ihn hierauf in verticalen Mühlen, und vermischt das Pulver in thönernen Destillirgefässen mit Kohle. Diese Gefässe haben sehr verschie-

dene Formen; sie werden in Flammöfen zum Weissglühen erhitzt, wobei das Zinkoxyd durch die Kohlen reducirt wird und Kohlenoxyd und Zink, beide gasförmig, entweichen. Das metallische Zink verdichtet sich in den Vorlagen; man schmilzt es um und giesst es in dicke Platten aus.

In Fig. 148 und 149 (S. 521) ist ein belgischer Zinkofen dargestellt. Er besteht aus vier Abtheilungen, die einen gemeinschaftlichen Schornstein haben. Als Retorte dienen die schwachgeneigten Thonröhren, die am hinteren Ende geschlossen sind, während in das offene zweite Ende ein kegelförmiges, gusseisernes Rohr gesteckt wird, das als Vorlage dient. Eine engere konische Röhre von Eisenblech wird, sobald das Zink sich zu verflüchtigen anfängt, an diese Vorlage geschoben. Hat sich eine genügende Menge von Zink in den Vorlagen gesammelt, so nimmt man den äusseren Vorstoss ab, und lässt das in der Vorlage gesammelte Zink ausfliessen.

Um das Zink aus der Blende darzustellen, muss diese möglichst vollständig geröstet werden; es geht hierbei ein grosser Theil des Schwefels als schweflige Säure weg, aber ein Theil bleibt als Schwefelsäure mit dem rückständigen Zinkoxyd verbunden, so dass das geröstete Erz ein Gemenge von Zinkoxyd und schwefelsaurem Zinkoxyd ist. Dasselbe wird wie der Galmei in Destillirgefässen mit Kohle geglüht.

Die ausgedehntesten Lager von Zinkerzen kommen in Belgien, in der Nähe von Aachen, in Schlesien und in England vor.

Kadmium.

Aequivalent: Cd = 56,0.

560. Das Kadmium*) ist ein noch flüchtigeres Metall als das Zink; es destillirt schon in der Rothglühhitze über, so dass man die Destillation in schwer schmelzbaren Glasretorten vornehmen kann. Zur Darstellung von reinem Kadmium erhitzt

*) Das Kadmium wurde 1818 von Hermann und Stromeier entdeckt.

man ein Gemenge von Kadmiumoxyd oder kohlensaurem Kadmiumoxyd mit Kohle in einer Retorte; das Kadmium verdampft und verdichtet sich in dem Hals der Retorte zu Tropfen, welche häufig krystallinisch erstarren. Es krystallisirt in Formen des regelmässigen Systems.

Das Kadmium ist weiss, etwas grauer als Zinn; es ist ziemlich bedeutend dehnbar, lässt sich zu dünnen Platten auswalzen und zu sehr feinen Drähten ausziehen. Sein specif. Gewicht beträgt 8,7, es schmilzt noch unter der Rothglühhitze. Es siedet bei 860° C.; seine Dampfdichte wurde zu 3,94 bestimmt. Bei gewöhnlicher Temperatur oxydirt sich das Kadmium nicht merklich, aber beim Erhitzen entzündet sich der Dampf desselben und verbrennt mit grossem Glanz. Chlorwasserstoffsäure und verdünnte Schwefelsäure lösen es unter Entwickelung von Wasserstoffgas auf.

561. Das Kadmium kommt in der Natur als Schwefelkadmium und als kohlensaures Salz, in geringer Menge dem Galmei beigemengt, vor, namentlich enthält der schlesische Galmei stets etwas Kadmium. Bei der Gewinnung des Zinks aus diesem Galmei wird gleichzeitig das Kadmium reducirt, und weil es flüchtiger als Zink ist, destillirt es zuerst über und verbrennt an der Luft mit den ersten freiwerdenden Antheilen von Zink. Es bilden sich hierbei mehr oder weniger braun gefärbte Flocken, ein Gemenge von Zinkoxyd und 5 bis 6 Proc. Kadmiumoxyd, woraus man das Kadmium darstellt.

Verbindung des Kadmiums mit Sauerstoff.

562. Das einzige Oxyd des Kadmiums, welches man kennt, stellt man durch Erhitzen von Kadmium an der Luft oder durch Auflösen des Metalls in Salpetersäure und Glühen des hierdurch erhaltenen salpetersauren Salzes dar. Das Kadmiumoxyd, CdO, ist ein braunes Pulver, welches die höchsten Temperaturen verträgt, ohne zu schmelzen oder sich zu verflüchtigen. Es besitzt grosse Verwandtschaft zu den Säuren und bildet mit ihnen farblose Salze, wenn die Säure selbst keine eigenthümliche Farbe besitzt. Setzt man zu der Lösung

eines Kadmiumoxydsalzes Kalilauge, so schlägt sich weisses Kadmiumoxydhydrat nieder.

Kadmiumoxydsalze.

563. Die Salze des Kadmiumoxyds sind farblos und krystallisiren meist leicht. Fixe Alkalien fällen aus den Lösungen derselben gallertartiges Kadmiumoxydhydrat, das in überschüssiger Kalilauge unlöslich ist. Ammoniak fällt sie ebenso, aber der Niederschlag löst sich in überschüssigem Ammoniak leicht auf. Kohlensaure Alkalien geben einen weissen Niederschlag von einfach-kohlensaurem Kadmiumoxyd, $CdO \cdot CO_2$; derselbe löst sich in überschüssigem Alkali oder überschüssigem kohlensauren Ammoniak nicht auf. Schwefelwasserstoff fällt aus den mit ziemlich viel Säure versetzten Lösungen der Kadmiumsalze einen schön gelben Niederschlag; Schwefelammonium bewirkt dieselbe Fällung, ohne dass sich dieselbe in überschüssigem Schwefelammonium wieder auflöst. Taucht man ein Zinkblech in eine Kadmiumoxydlösung, so scheidet sich das Kadmium in Gestalt krystallinischer Blättchen aus.

Das schwefelsaure Kadmiumoxyd, $CdO \cdot SO_3$, enthält 3 Aeq. Krystallwasser. Es bildet farblose, monoklinometrische Krystalle.

Schwefelkadmium: CdS.

564. Das Schwefelkadmium kommt in der Natur als sehr seltenes Mineral (Greenockit genannt) vor. Künstlich stellt man diese Verbindung durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die Lösung eines Kadmiumsalzes dar. Der hierbei entstehende, schön gelb gefärbte Niederschlag wird als Malerfarbe angewendet. Das Schwefelkadmium kann auch auf trocknem Wege durch Erhitzen von Kadmium und Schwefel dargestellt werden. Es wird von verdünnter Chlorwasserstoffsäure nicht angegriffen, löst sich aber beim Erwärmen mit concentrirter Säure unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff auf.

Kupfer.

Aequivalent: Cu = 31,7.

564. Das Kupfer war schon im grauen Alterthume bekannt. Es kommt zuweilen gediegen in der Natur vor, häufiger aber in Verbindung mit Metalloïden, wie mit Sauerstoff, Schwefel, Arsen. Auch finden sich einige Kupfersalze in der Natur, namentlich kohlensaure Salze.

Manche käufliche Kupfersorten sind fast ganz rein; das russische Kupfer enthält nur geringe Spuren von Eisen. Das gediegene Kupfer findet man zuweilen in kleinen regulären Octaëdern krystallisirt; man erhält dieselben auch beim langsamen Niederschlagen des Kupfers aus seinen Lösungen auf galvanischem Wege. Chemisch reines Kupfer stellt man durch Reduction des reinen glühenden Kupferoxyds im Wasserstoffstrom dar. Diese Reduction findet schon unterhalb der Glühhitze statt, das Metall wird hierbei als rothes Pulver erhalten, welches unter dem Polirstahl Metallglanz annimmt.

Das Kupfer besitzt eine charakteristische rothe Farbe; in sehr dünnen Blättchen ist es mit grüner Farbe durchsichtig. Diese dünnen Blättchen erhält man bei der Reduction von Kupferoxyd oder besser von Chlorkupfer in einer Glasröhre durch Wasserstoffgas, wobei an manchen Theilen der Röhre sich eine sehr dünne Schicht von metallischem Kupfer absetzt, welche in reflectirtem Licht roth, in durchfallendem Licht grün gefärbt erscheint.

Das Kupfer ist sehr dehnbar; es lässt sich zu dünnen Blättchen ausschlagen und zu sehr feinen Drähten ausziehen. Es hat eine grosse Festigkeit, denn ein 2 Millimeter dicker Kupferdraht bricht erst unter einer Belastung von 140 Kilogrammen. Die Dichtigkeit des Kupfers schwankt, je nach der Behandlung desselben, zwischen 8,78 und 8,96. Beim Reiben nimmt es einen eigenthümlich unangenehmen Geruch an; auch besitzt es einen besonderen Geschmack. Es schmilzt in der Rothglühhitze (bei etwa 1100^0 C.) und giebt in der Weissglühhitze merkliche Dämpfe, welche an der Luft mit grüner Flamme verbrennen.

Bei gewöhnlicher Temperatur oxydirt sich das Kupfer an trockner Luft nicht; aber an feuchter Luft, besonders bei Gegenwart saurer Dämpfe, überzieht es sich mit einer grünen, gewöhnlich Grünspan genannten Haut (basisch-kohlensaures Kupferoxyd). Benetzt man eine Kupferplatte mit einer Säure und setzt sie hierauf der Luft aus, so verbindet sich der Sauerstoff mit dem Kupfer und bildet zuerst ein neutrales Salz, welches sich nach einiger Zeit in ein basisches Salz verwandelt. Ein Kupferblech oxydirt sich auch, wenn es mit Ammoniak benetzt ist, an der Luft. Verdünnte Kochsalzlösungen greifen das Kupfer rasch an, concentrirte weniger schnell. Das Kupfer zersetzt das Wasser in starker Weissglühhitze und macht Wasserstoff frei. Concentrirte Chlorwasserstoffsäure löst feinzertheiltes Kupfer unter Entwickelung von Wasserstoffgas auf; das dichte Kupfer wird aber von Chlorwasserstoffsäure kaum angegriffen. Kupfer zersetzt das Wasser bei Gegenwart starker Säuren nicht; concentrirte Schwefelsäure löst es unter Entwickelung von schwefliger Säure auf. Es löst sich mit Leichtigkeit schon in der Kälte in Salpetersäure auf, selbst wenn diese sehr verdünnt ist.

Verbindungen des Kupfers mit Sauerstoff.

565. Genauer kennt man nur zwei Sauerstoffverbindungen des Kupfers:

1) das Kupferoxydul, Cu_2O, und
2) das Kupferoxyd, CuO;

doch giebt es noch höhere Oxydationsstufen desselben, deren Zusammensetzung man noch nicht kennt.

Das Kupferoxydul und das Kupferoxyd sind beide starke Basen, welche mit den meisten Säuren krystallisirbare Salze liefern.

566. Kupferoxydul: Cu_2O. Das Kupferoxydul kommt in der Natur vor, und bildet bald schön rothgefärbte Krystalle des regulären Systems, bald glasartige Massen. Die Mineralogen nennen es Rothkupfererz. Man kann das

Kupferoxydul auf verschiedene Weise darstellen: 1) Durch Erhitzen eines Gemenges von 1 Aeq. Kupferoxyd, CuO, mit 1 Aeq. feinzertheiltem Kupfer. Man glüht die Mischung in einem hessischen Tiegel und erhält bei starker Hitze eine zusammengesinterte Masse. 2) Durch Erhitzen von Halbchlorkupfer, Cu_2Cl, mit kohlensaurem Natron. Auch hierbei schmilzt man in einem Tiegel und behandelt die Masse mit Wasser, worin das Chlornatrium sich löst, das Kupferoxydul als tiefrothes krystallinisches Pulver hinterbleibt. 3) Durch Zusatz von Kali und Zuckerlösung zu der Auflösung eines Kupferoxydsalzes, z. B. zu Kupfervitriol, und Erhitzen der klaren Lösung. Das Kupferoxydul scheidet sich hierbei in kleinen, lebhaft rothen Krystallen aus.

Kupferoxydulhydrat stellt man durch Fällen einer Lösung von Halb-Chlorkupfer mit Kalilauge dar, wobei ein gelbes Pulver sich abscheidet, welches aus der Luft rasch Sauerstoff aufnimmt. Nach dem Trocknen im leeren Raum besitzt es die Formel $4\,Cu_2O + HO$. Das Kupferoxydulhydrat löst sich in Ammoniak zu einer farblosen Flüssigkeit auf, welche schnell aus der Luft Sauerstoff anzieht und sich schön blau färbt.

Das Kupferoxydul ertheilt Glasflüssen, beim Zusammenschmelzen beider, eine schöne rothe Farbe. Beim Erhitzen mit concentrirten Säuren zersetzt es sich meistens in Kupferoxyd, welches sich löst, und in niederfallendes Kupfer.

567. Kupferoxyd: CuO. Das Kupfer überzieht sich beim Erhitzen an der Luft gewöhnlich zuerst auf der Oberfläche mit Kupferoxydul, und dieses verwandelt sich später in schwarzes Kupferoxyd. Man stellt häufig das Kupferoxyd durch Glühen von Kupferdrehspänen an der Luft dar. Leichter erhält man es aber durch Zersetzung von salpetersaurem Kupferoxyd beim Glühen; so dargestellt, bildet es ein schwarzes Pulver, welches begierig Wasserdampf aus der Luft anzieht.

Giesst man Kalilauge in die Lösung eines Kupferoxydsalzes, so entsteht ein blaugrauer Niederschlag von Kupferoxydhydrat, welches sein Wasser leicht verliert. Schon beim Erhitzen des Niederschlags mit der Flüssigkeit, woraus er sich abgeschieden hat, verwandelt er sich in ein schwarzes Pulver von Kupferoxyd. Das Kupferoxydhydrat löst sich in Ammoniak zu einer tief blau gefärbten Flüssigkeit auf.

Kupferoxydulsalze.

568. Man stellt die Kupferoxydulsalze meistens durch Auflösen von Kupferoxydul in Säuren dar, wobei man zu beachten hat, dass im concentrirten Zustande starke Säuren das Kupferoxydul unter Abscheidung von metallischem Kupfer in Kupferoxyd verwandeln, welches sich in der Säure löst.

Die löslichen Kupferoxydulsalze geben farblose Lösungen, welche durch Alkalien mit orangegelber Farbe gefällt werden. Ammoniak giebt anfangs denselben Niederschlag, aber ein Ueberschuss davon löst ihn wieder zu einer farblosen, an der Luft schnell sich blau färbenden Flüssigkeit auf. Durch Schwefelwasserstoff werden diese Salze schwarz gefärbt; diese Reactionen lassen sich leicht am Halb-Chlorkupfer nachweisen.

Kupferoxydsalze.

569. Man stellt die Kupferoxydsalze durch Auflösen von Kupferoxyd, besser noch von Kupferoxydhydrat oder kohlensaurem Kupferoxyd in Säuren dar; sie sind in wasserhaltigem Zustande blau oder grün gefärbt, wasserfrei aber schmutzig weiss, im Fall die Säure selbst keine eigenthümliche Farbe besitzt. Die Lösungen dieser Salze sind ebenfalls blau oder grün und zeigen folgende Reactionen:

Kali- oder Natronlauge giebt einen graublauen Niederschlag von Kupferoxydhydrat, welcher beim Kochen der Flüssigkeit schwarz oder braunschwarz wird. Derselbe verschwindet auf Zusatz einer grösseren Menge von Kali nicht, und nur in sehr concentrirter Kalilauge löst sich ein wenig davon unter blauer Färbung der Flüssigkeit auf. Enthält die Kupferlösung gleichzeitig organische Stoffe, wie Weinsäure oder Zucker, so entsteht beim Zusatz von überschüssiger Kalilauge eine tiefblaue Flüssigkeit.

Ammoniak bewirkt einen grünlichen Niederschlag, der sich in überschüssigem Ammoniak leicht mit tiefblauer Farbe löst, wobei ein lösliches Doppelsalz von Kupferoxyd und Ammoniak entsteht. Aus dieser Lösung wird durch Kali Kupferoxydhydrat gefällt.

Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium geben schwarze, in überschüssigem Schwefelammonium unlösliche Niederschläge.

Ferrocyankalium bewirkt in den Lösungen der Kupferoxydsalze einen braunrothen Niederschlag, der in sehr verdünnter Lösung eine Purpurfarbe annimmt. Diese Reaction ist sehr empfindlich, und gestattet die Nachweisung der geringsten Menge von Kupferoxyd in einer Lösung.

Eisen und Zink fällen metallisches Kupfer als braunes Pulver, das unter dem Polirstahl den Metallglanz und die gewöhnliche Farbe des Kupfers annimmt.

Das Kupferoxyd färbt Borax oder andere Glasflüsse bläulichgrün; erhitzt man das Glas aber in der Reductionsflamme des Löthrohrs, so färbt es sich braunroth, indem das Kupferoxyd in Kupferoxydul übergeht.

Schwefelsaures Kupferoxyd.

570. Dieses Salz kommt unter dem Namen **Kupfervitriol** im Handel vor; gewöhnlich enthält es mehr oder weniger viel schwefelsaures Eisenoxydul. In reinem Zustande erhält man das schwefelsaure Kupferoxyd durch Auflösen einer guten Kupfersorte in kochender Schwefelsäure, welche mit ihrem halben Gewicht Wasser verdünnt worden ist. Das Kupfer löst sich unter Entwickelung von schwefliger Säure auf; man verdampft zur Trockne und setzt zuletzt einige Tropfen concentrirter Salpetersäure zu, durch welche das Eisen in Eisenoxyd übergeführt wird. Beim Wiederauflösen in Wasser bleibt das meiste Eisen als basisch schwefelsaures Eisenoxyd zurück; kocht man ferner die Lösung mit ein wenig Kupferoxydhydrat oder kohlensaurem Kupferoxyd, so werden die letzten Spuren von Eisenoxyd gefällt, und aus der Flüssigkeit krystallisirt reines schwefelsaures Kupferoxyd.

Das schwefelsaure Kupferoxyd löst sich in 4 Thln. kaltem und in 2 Thln. kochendem Wasser auf. Es krystallisirt bei der gewöhnlichen Temperatur in schön blauen triklinometrischen Krystallen von der Zusammensetzung: $CuO . SO_3 + 5 HO$.

Beim Erhitzen verliert das schwefelsaure Kupferoxyd leicht

4 Aeq. Krystallwasser, aber das fünfte wird mit grösserer Kraft zurückgehalten. In sehr starker Hitze wird es vollständig in zurückbleibendes Kupferoxyd und entweichende schweflige Säure und Sauerstoff zersetzt.

Der Kupfervitriol wird in den Fabriken auf verschiedene Weise dargestellt; eine gewisse Menge davon wird in den Kupferhütten gewonnen, indem die Kupfererze geröstet und hierauf mit Wasser befeuchtet werden, wobei schwefelsaures Kupferoxyd und schwefelsaures Eisenoxydul sich lösen. Diese beiden Salze werden durch Krystallisation getrennt, aber der so gewonnene Kupfervitriol enthält immer viel schwefelsaures Eisenoxydul.

Viel schwefelsaures Kupferoxyd wird auch aus dem Kupferblech, den durch das Meerwasser unbrauchbar gewordenen Beschlägen der Schiffe dargestellt; man erhitzt sie in einem Flammofen zum Glühen und bringt hierauf Schwefel in den Ofen, nachdem man vorher alle Oeffnungen desselben verschlossen hat. Die Oberfläche der Kupferbleche wird stark angegriffen, weil sich viel Halb-Schwefelkupfer ($Cu_2 S$) bildet, welches hierauf durch Rösten an der Luft in basisch schwefelsaures Kupferoxyd verwandelt wird, wobei ein Theil des Schwefels stets in der Form von schwefliger Säure entweicht. Das geröstete Kupferblech wird in grosse Siedepfannen mit Wasser, welches durch Schwefelsäure angesäuert ist, gebracht, worin schwefelsaures Kupferoxyd sich löst und durch Abdampfen daraus krystallisirt erhalten wird. Man wiederholt diese Operationen, bis die Kupferbleche vollständig verschwunden sind.

Versetzt man eine concentrirte Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd mit Ammoniak, so färbt sie sich dunkelblau, und scheidet beim Stehen grosse dunkelblaue Krystalle aus. Auch aus einer verdünnteren Lösung von Kupfervitriol, die mit überschüssigem Ammoniak versetzt wurde, erhält man dieselben Krystalle auf Zusatz von Weingeist. Um grössere Krystalle darzustellen, bringt man die dunkelblaue Lösung in ein hohes Cylinderglas und lässt mittelst eines Glasstabes langsam den Weingeist auf die Oberfläche der Flüssigkeit fliessen, so dass zwei Schichten entstehen, die sich in der Ruhe allmälig mischen. Das schwefelsaure Kupferoxyd-Ammoniak hat die Formel $CuO . SO_3 + HO + 2 NH_3$. Beim Erhitzen auf 150^0 C. verliert es Wasser und Ammoniak, während ein apfelgrünes Pulver hinterbleibt von der Formel $CuO . SO_3 + NH_3$.

Man kann dasselbe als schwefelsaures Cuprammoniumoxyd betrachten, $NH_3CuO . SO_3$, d. h. als schwefelsaures Ammoniumoxyd, worin 1 Aeq. Wasserstoff des Ammoniums durch 1 Aeq. Kupfer ersetzt ist.

Schwefligsaures Kupferoxydoxydul.

571. Wenn man Kupferoxydhydrat mit wässeriger schwefliger Säure übergiesst, so erhält man eine grüne Lösung, die beim Erwärmen rothe Krystalle von der Zusammensetzung $Cu_2O . CuO . 2SO_2 + 2HO$ abscheidet. Ein Theil des Kupferoxyds wird nämlich durch die schweflige Säure zu Kupferoxydul reducirt, welches mit einem andern Theil schwefligsaurem Kupferoxyd ein unlösliches Doppelsalz bildet.

Salpetersaures Kupferoxyd: $CuO . NO_5$.

572. Dieses Salz wird durch Auflösen von Kupfer in verdünnter Salpetersäure dargestellt. Die Lösung scheidet beim Verdampfen schön blau gefärbte Krystalle ab, welche je nach der Temperatur, in welcher sie sich bildeten, 3 oder 6 Aeq. Wasser enthalten. Das salpetersaure Kupferoxyd wird in der Färberei angewendet.

Beim Erhitzen verwandelt sich das salpetersaure Kupferoxyd zuerst unter Verlust von Salpetersäure in grünes basisch salpetersaures Kupferoxyd, $4CuO . NO_5$, und zersetzt sich in höherer Temperatur vollständig mit Hinterlassung von schwarzem Oxyd.

Kohlensaures Kupferoxyd.

573. Giesst man in die Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd eine Auflösung von kohlensaurem Alkali, so entsteht ein gallertartiger, hellblauer Niederschlag, der nach kurzer Zeit sich in ein grünes Pulver verwandelt. Die Zusammensetzung des grünen Niederschlags muss durch die Formel $2CuO . CO_2 + HO$ dargestellt werden; der blaue gallertartige Niederschlag scheint nur durch einen grösseren Wassergehalt von ihm verschieden zu sein. Der Niederschlag verwandelt sich beim Kochen mit der Flüssigkeit in ein schwarzbraunes Pulver. Das grüne kohlensaure Kupferoxyd wird in der Oelmalerei unter dem Namen Mineralgrün angewendet.

In der Natur kommt dieselbe Verbindung in Gestalt grü-

ner, häufig sehr dichter und ausgedehnter Massen vor; die Mineralogen nennen sie Malachit. Der Malachit findet sich in Sibirien in so grosser Menge, dass er als Kupfererz verwendet wird. Aus den schönsten Stücken verfertigt man Vasen, Säulenschafte, Tische und andere sehr kostbare Gegenstände.

Es kommt noch ein anderes wasserhaltiges kohlensaures Kupferoxyd in schön blauen monoklinometrischen Krystallen in der Natur vor, welches nach der Formel $3\,CuO\,.\,2\,CO_2 + HO$ oder $2\,(CuO\,.\,CO_2) + CuO\,.\,HO$ zusammengesetzt ist. Das Mineral führt den Namen Kupferlasur. Es wird fein gepulvert, wodurch es eine hellblaue Farbe annimmt, als Bergblau in den Handel gebracht und namentlich zu der Darstellung gefärbter Papiere verwendet. Wenn salpetersaures Kupferoxyd, mit Kreide und wenig Wasser, in zugeschmolzenen Röhren stehen bleibt, so bildet sich künstlich Kupferlasur unter dem erhöhten Druck der freiwerdenden Kohlensäure.

Arsenigsaures Kupferoxyd.

574. Das arsenigsaure Kupferoxyd wird in der Oelmalerei unter dem Namen Scheel'sches Grün verwendet. Um es darzustellen, löst man 3 Kilogramm kohlensaures Kali und 1 Kilogramm arsenige Säure in 14 Liter Wasser auf, und giesst diese Flüssigkeit allmälig in eine kochend heisse Lösung von 3 Kilogramm schwefelsaurem Kupferoxyd in 40 Liter Wasser, welche dabei fortwährend umgerührt werden muss. Man kann verschiedene Abstufungen in der Farbe erhalten, wenn man die Menge der arsenigen Säure etwas verändert. Die Zusammensetzung des Niederschlags ist wechselnd.

Verbindungen des Kupfers mit Schwefel.

575. Das Kupfer verbrennt unter lebhaftem Erglühen im Schwefeldampf zu Halb-Schwefelkupfer, Cu_2S, einer dem Kupferoxydul, Cu_2O, entsprechenden Verbindung. Diese Verbindung schmilzt leichter als das metallische Kupfer und erstarrt beim Erkalten krystallinisch; in den Kupferöfen findet man sie zuweilen in regulären Octaëdern krystallisirt. Man stellt diese Verbindung in den Laboratorien durch Erhitzen

eines Gemenges von 3 Thln. Schwefel und 8 Thln. Kupferdrehspänen dar, doch muss man die Masse nach dem Schmelzen pulvern und abermals mit Schwefel erhitzen. Das Halb-Schwefelkupfer kommt in der Natur zuweilen in schönen rhombischen Krystallen als Kupferglanz vor, und ist so weich, dass es sich mit dem Messer schneiden lässt.

Das dem Kupferoxyd entsprechende Einfach-Schwefelkupfer, CuS, kann nur auf nassem Wege, durch Zersetzung eines Kupferoxydsalzes mit Schwefelwasserstoff, dargestellt werden. Man erhält hierbei ein schwarzes, an der Luft schnell sich veränderndes Pulver, welches bei den Analysen mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser ausgewaschen werden muss. Beim Erhitzen verliert es leicht die Hälfte seines Schwefels und geht in Halb-Schwefelkupfer über.

In der Natur kommt das Halb-Schwefelkupfer, Cu_2S, auch mit verschiedenen Mengen von Schwefeleisen, Fe_2S_3, verbunden vor, und führt je nach seinen äusseren Eigenschaften, die wieder von der Zusammensetzung abhängen, die Namen Kupferkies oder Buntkupfererz. Dies sind insofern sehr wichtige Kupfererze, als sie häufig vorkommen, und aus ihnen die grösste Menge des Kupfers gewonnen wird.

Der messinggelbe Kupferkies krystallisirt gewöhnlich in Tetraëdern, und ist nach der Formel $Cu_2S + Fe_2S_3$ zusammengesetzt. Das tombackfarbige Buntkupfererz krystallisirt gleichfalls im regulären System; man giebt ihm die Formel $3\,Cu_2S + Fe_2S_3$.

Man kennt einige Verbindungen von Schwefelkupfer mit Kupferoxyd (Oxysulfurete). Fällt man eine mit überschüssigem Ammoniak versetzte Lösung von Kupferoxydsalzen durch Schwefelnatrium bei 75^0 bis 78^0 C., so besteht der schwarze Niederschlag aus $5\,CuS + CuO$; bei der Behandlung von metallischem Kupfer mit concentrirter Schwefelsäure hinterbleibt ein schwarzes Pulver von der Zusammensetzung $CuS + CuO$.

Verbindungen des Kupfers mit Chlor und Jod.

576. Es giebt zwei Verbindungen des Kupfers mit Chlor; die eine, das Halb-Chlorkupfer, Cu_2Cl (Kupferchlorür) entspricht dem Kupferoxydul; die zweite, das Einfach-Chlorkupfer, $CuCl$ (Kupferchlorid), entspricht dem Kupferoxyd.

Das Halb-Chlorkupfer, Cu_2Cl, stellt man durch Kochen einer Lösung von Einfach-Chlorkupfer mit feinzertheiltem metallischem Kupfer dar. Die grüne Farbe der Flüssigkeit geht dabei anfangs in Braun über, und bald scheidet sich ein weisses krystallinisches Pulver, das Halb-Chlorkupfer, ab. Man kann auch aus dem Einfach-Chlorkupfer durch Erhitzen die Hälfte des Chlors austreiben, und dasselbe hierdurch in Halb-Chlorkupfer verwandeln. Endlich lässt sich das Einfach-Chlorkupfer noch durch Zusammenbringen mit Einfach-Chlorzinn in Halb-Chlorkupfer verwandeln. Die Zersetzung findet schon in der Kälte statt, nur muss man der Mischung beider Lösungen Chlorwasserstoffsäure zusetzen, um die Abscheidung von Zinnoxyd zu hindern. Das Halb-Chlorkupfer krystallisirt in Tetraëdern, die sich leicht durch Auflösen von Halb-Chlorkupfer in warmer Chlorwasserstoffsäure erhalten lassen, indem das beim Erkalten sich abscheidende Halb-Chlorkupfer krystallinische Form annimmt.

Das Halb-Chlorkupfer schmilzt bei 400° C. und verflüchtigt sich in der Rothglühhitze. In Wasser ist es nur sehr wenig löslich, aber es wird von Chlorwasserstoffsäure in grösserer Menge, und besonders leicht von Ammoniak aufgelöst. An der Luft erleidet es leicht eine Veränderung: es verwandelt sich in ein grünes Pulver, eine Verbindung von Kupferoxydhydrat und Einfach-Chlorkupfer. Die Eigenschaft dieses Körpers, Sauerstoff aufzunehmen, wendet man zuweilen zur Analyse der Luft an, und zwar namentlich die Auflösung desselben in Ammoniak.

Das Einfach-Chlorkupfer, $CuCl$, stellt man durch Auflösen von Kupferoxyd in Chlorwasserstoffsäure oder von metallischem Kupfer in Königswasser dar. Es ist in Wasser sehr leicht löslich, und krystallisirt beim Erkalten der gesättigten Lösung in langen, bläulich grünen Nadeln von der Formel $CuCl + 2HO$.

Man stellt das Einfach-Chlorkupfer in wasserfreiem Zustande durch gelindes Erwärmen von Kupfer in überschüssigem Chlorgas dar, und erhält es hierbei als gelbbraunes Pulver, das beim Erhitzen zum Rothglühen die Hälfte seines Chlorgehalts verliert und sich in Halb-Chlorkupfer verwandelt. Das Einfach-Chlorkupfer löst sich leicht in Alkohol auf und ertheilt ihm die Eigenschaft, mit schöner grüner Flamme zu verbrennen.

Halb-Jodkupfer. Durch Jodkalium wird aus den Lö-

sungen von Kupferoxydulsalzen ein weisser Niederschlag von Halb-Jodkupfer gefällt. Auch Kupferoxydsalze geben dieselbe Verbindung, wobei jedoch die Hälfte des Jods frei wird: $2(CuO . SO_3) + 2KJ = Cu_2J + J + 2(KO . SO_3)$. Enthält die Lösung gleichzeitig schweflige Säure oder Eisenvitriol, so fällt alles Jod in Verbindung mit Kupfer nieder:

$$2(CuO . SO_3) + KJ + SO_2 = Cu_2J + KO . SO_3 + SO_3.$$

Mit Brom bildet das Kupfer entsprechende Verbindungen.

Verbindungen des Kupfers mit anderen Metalloïden.

577. Man kennt eine Verbindung des Kupfers mit Wasserstoff, Cu_2H, die man beim Erwärmen von schwefelsaurem Kupferoxyd mit unterphosphoriger Säure als gelbes Pulver erhält. Mit Phosphor vereinigt sich das Kupfer in mehreren Verhältnissen; diese Verbindungen werden theils durch Behandeln von Chlorkupfer mit Phosphorwasserstoffgas, theils durch Reduction von phosphorsaurem Kupferoxyd mit Wasserstoffgas bei Glühhitze erhalten; sie lassen sich jedoch am leichtesten durch Erhitzen von Phosphor mit metallischem Kupfer darstellen. Die Verbindung PCu_3, ist metallglänzend kupferroth; PCu_6 dagegen silberweiss, sehr spröde. Auch eine Verbindung des Kupfers mit Stickstoff, NCu_6, ist bekannt; sie wird durch Erwärmen von Kupferoxyd auf 250° C. in einem Strom von Ammoniakgas als dunkelgrünes Pulver erhalten. Beim Erhitzen auf 300° C. zersetzt sie sich unter lebhaftem Erglimmen in Kupfer und Stickstoff.

Legirungen.

Legirungen von Kupfer mit Zink.

578. Das reine Kupfer lässt sich nur schwierig giessen, weil es häufig Blasen einschliesst, wodurch der Guss missräth.

Legirt man das Kupfer aber mit einer gewissen Menge von Zink, so erhält man ein härteres, auf der Drehbank leicht zu bearbeitendes Metall, welches den oben erwähnten Nachtheil nicht zeigt. Durch die Verbindung des Kupfers mit Zink wird seine Farbe blasser, und bei gewissen Verhältnissen beider Metalle erhält man gelbe, dem Gold an Farbe ähnliche Legirungen. Enthält die Legirung noch mehr Zink, so wird die Farbe hellgelb, und bei vorherrschendem Zink endlich grauweiss. Diese Legirungen erhalten verschiedene Namen; am häufigsten wird in den Gewerben das Messing angewendet, welches aus $^2/_3$ Kupfer und $^1/_3$ Zink besteht. Es kommen aber noch andere Legirungen unter dem Namen Tomback, Mannheimer Gold, Similor u. s. w. vor, welche ausserdem mehr oder weniger Zinn enthalten.

Das Tomback ist reicher an Kupfer als das Messing, es enthält gewöhnlich in 100 Thln. 85 Thle. Kupfer mit 15 Thln. Zink. Zu dünnen Blättchen ausgeschlagen, ist es das unächte Blattgold.

Das Messing wird durch directes Zusammenschmelzen von Kupfer und Zink dargestellt.

Man setzt dem Messing häufig Blei oder Zinn in geringer Menge zu, wodurch es härter und leichter zu bearbeiten wird. Enthält das Messing kein Blei, so verstopft es leicht die kleinen Höhlungen der Feile, ein Missstand, welcher durch Zusatz von 1 bis 2 Proc. Blei aufgehoben wird.

Legirungen von Kupfer mit Aluminium.

Durch Zusatz geringer Mengen von Kupfer (3 Proc.) erhält das Aluminium eine weissere Farbe, und wird daher zu manchen Anwendungen geeigneter, als das reine Aluminium. Legirt man dagegen Kupfer mit wenig Aluminium (5 bis 10 Proc.), so erhält man die goldgelbe Aluminiumbronce, welche sich durch grosse Festigkeit und Elasticität auszeichnet.

Metallurgie des Kupfers.

579. Das Kupfer kommt, wie erwähnt, in der Natur besonders als Schwefelmetall vor, selten aber in reinem Zustande,

sondern gewöhnlich mit Schwefeleisen in verschiedenem Verhältniss verbunden, als Kupferkies oder Buntkupfererz. Zuweilen findet man auch das Kupferoxydul oder Rothkupfererz, ein sehr reiches Erz in grösseren Massen, namentlich in Peru und Chili.

Die Erze, welche das Kupfer als Oxydul oder kohlensaures Salz enthalten, gestatten zur Gewinnung des Kupfers ein sehr einfaches Verfahren. Man braucht sie nur in Berührung mit Kohle und mehr oder weniger kieselsäurereicher Schlacke in Schachtöfen zu schmelzen, und erhält sogleich unreines Kupfer, welches Schwarzkupfer genannt wird, und das nach einfacher Reinigung käufliches Kupfer liefert.

Die schwefelhaltigen Kupfererze müssen dagegen einer zusammengesetzteren Behandlung unterworfen werden, bevor sie metallisches Kupfer liefern. Man röstet sie zuerst wiederholt, um eine grössere oder kleinere Menge von Schwefelmetall in Metalloxyd zu verwandeln, und schmilzt das geröstete Erz in Schachtöfen, oder auch in Flammöfen unter Zusatz von Schlacken oder anderen Flussmitteln, wenn das Erz nicht selbst hinreichend kieselsaure Salze enthält. Das Kupfer besitzt grössere Verwandtschaft zum Schwefel als das Eisen, aber dieses Metall hat dagegen grössere Verwandtschaft zum Sauerstoff, besonders bei Gegenwart von Kieselsäure. Das während des Röstens gebildete Kupferoxyd geht daher bei dem Schmelzprocesse ganz in Schwefelkupfer über, indem es dem vorhandenen Schwefeleisen den Schwefel entzieht. Es entsteht eine Schlacke, welche den grössten Theil des Eisens als kieselsaures Eisenoxydul enthält, und unter dieser sammelt sich eine Masse, der sogenannte Kupferstein, an, worin alles Schwefelkupfer, nebst einem Theil des ursprünglich vorhanden gewesenen Schwefeleisens, enthalten ist. Dieser Kupferstein ist daher eigentlich ein neues Kupfererz, nur weit reichhaltiger als der angewendete Kupferkies. Der Kupferstein wird neuen Röstungen unterworfen, bis ein grosser Theil des Schwefelkupfers in Kupferoxyd verwandelt ist, und zuletzt mit kieselsäurereichen Schlacken, häufig unter Zusatz kupferoxydhaltiger Erze, wenn solche vorhanden sind, geschmolzen. Hierbei entsteht eine neue Schlacke, in welcher ein grosser Theil des in dem ersten Kupferstein vorhandenen Eisens enthalten ist, und ein zweiter Kupferstein, welcher abermals kupferreicher ist, als der erste Stein. Man wiederholt dieses Verfahren, bis man zuletzt ein unreines Kupfer, das Schwarzkupfer, einen letzten Stein,

Dünnstein genannt, und eisenhaltige Schlacken erhält. Der Dünnstein wird in ähnlicher Weise wie die vorhergehenden Steine geröstet und auch aus ihm Schwarzkupfer gewonnen, welches einer weiteren Reinigung unterliegt.

Das Schwarzkupfer enthält noch Schwefel und fremde Metalle, namentlich Eisen, und es muss hiervon befreit oder gar gemacht werden. Man schmilzt es, und leitet auf das geschmolzene Metall einen Luftstrom, in welchem die fremden Stoffe, welche verbrennlicher sind als Kupfer, sich zuerst oxydiren; der Schwefel entweicht als schweflige Säure; die Oxyde der fremden Metalle und auch etwas Kupferoxydul, dessen Bildung sich nicht vermeiden lässt, gehen in die Schlacke. Man hört mit der Operation auf, sobald das Kupfer hinreichend rein geworden ist.

Blei.

Aequivalent: Pb = 103,5.

580. Das Blei kommt im Handel häufig sehr rein vor, und besitzt alsdann eine grosse Dehnbarkeit und Weichheit. Chemisch reines Blei stellt man durch Glühen von reinem Bleioxyd (wie man es beim Erhitzen von salpetersaurem Bleioxyd erhält) in einem mit Kohle ausgefütterten Tiegel dar. Das Blei ist bläulich grau, und auf frischem Schnitt lebhaft metallglänzend. Sein specif. Gewicht beträgt 11,445.

Das Blei ist sehr weich, so dass man es leicht mit dem Messer schneiden kann, und es macht auf Papier einen grauen Strich. In der Kälte ist es sehr dehnbar, lässt sich zu dünnen Blättchen ausschlagen und zu feinen Fäden ausziehen. Diese Fäden sind ausserordentlich biegsam, und man kann mit ihnen, wie mit Zwirn, Knoten schürzen, aber sie besitzen nur geringe Festigkeit: ein 2 Millimeter dicker Bleidraht bricht schon bei 9 Kilogrammen Belastung.

Das Blei schmilzt bei etwa 325° C., und verdampft in der Weissglühhitze merklich, doch nicht so bedeutend, dass es sich destilliren liesse.

Das Blei wird an der Luft sehr bald trübe, aber es überzieht sich hierbei nur mit einer äusserst dünnen Schicht, die man für ein Suboxyd, Pb_2O, hält. Schmilzt man dagegen Blei bei Luftzutritt, so oxydirt es sich rasch, es überzieht sich im ersten Augenblick mit einer irisirenden Haut, die sich bald in ein gelbes Pulver verwandelt. In der Rothglühhitze schreitet die Oxydation rasch weiter; das Bleioxyd schmilzt und muss, um den Zutritt der Luft nicht abzuhalten, abfliessen gelassen werden.

Das Blei oxydirt sich an feuchter Luft bei Gegenwart saurer Dämpfe; selbst die schwächsten Säuren, wie Kohlensäure, führen diese Oxydation herbei. Das destillirte Wasser spielt selbst, in Folge seiner Verwandtschaft zum Bleioxyd, die Rolle einer Säure, und eine in Berührung mit Luft in destillirtes Wasser getauchte Bleiplatte überzieht sich mit einer weissen Haut von Bleioxydhydrat oder basisch kohlensaurem Bleioxyd, welches zuweilen unter der Loupe sichtbare Krystallblättchen bildet. Das Wasser enthält hierbei so viel Bleioxyd gelöst, dass es von Schwefelwasserstoff geschwärzt wird. Die Gegenwart geringer Mengen von Salzen in dem Wasser, namentlich von schwefelsaurem Kalk, verhindert diese Oxydation; aus diesem Grunde ist das durch Bleiröhren geleitete Quellwasser gewöhnlich nicht bleihaltig.

Das Blei wird von concentrirter und kochender Chlorwasserstoffsäure nur sehr schwierig gelöst, und verdünnte Schwefelsäure greift es nur bei Zutritt der Luft an. Durch concentrirte Schwefelsäure wird es in der Wärme, unter Entwickelung von schwefliger Säure, in schwefelsaures Bleioxyd verwandelt. Das beste Lösungsmittel des Bleies ist die Salpetersäure, welche es schon bei gewöhnlicher Temperatur, unter Entbindung rother Dämpfe, in lösliches salpetersaures Bleioxyd überführt.

Verbindungen des Bleies mit Sauerstoff.

581. Es giebt drei bestimmte Verbindungen des Bleies mit Sauerstoff:

1. Das Bleisuboxyd, Pb_2O;
2. Das Bleioxyd, PbO;
3. Das Bleihyperoxyd, PbO_2.

Ausserdem vereinigt sich das Bleioxyd mit dem Bleihyperoxyd zu mittleren Oxydationsstufen.

Bleisuboxyd: Pb_2O.

582. Man erhält das Bleisuboxyd in Gestalt eines schwarzen Pulvers beim Erhitzen von oxalsaurem Bleioxyd auf eine Temperatur von 300° C.; man nimmt das Erwärmen, um ein zu starkes Erhitzen einzelner Theile zu vermeiden, in einem Oelbad oder Chlorzinkbad vor, und unterhält die Wärme, so lange sich noch Gas entwickelt. Es entweicht hierbei ein Gemenge von Kohlensäure und Kohlenoxydgas, und die Zersetzung wird daher durch folgende Gleichung dargestellt:

$$2(PbO \cdot C_2O_3) = Pb_2O + 3\,CO_2 + CO.$$

Das Bleisuboxyd zerfällt bei der Behandlung mit stärkeren Säuren, selbst in verdünntem Zustande, in Bleioxyd, PbO, welches sich auflöst, und metallisches Blei, Pb, das zurückbleibt. In einer 400° C. übersteigenden Temperatur tritt dieselbe Zersetzung sogleich ein; aus der geglühten Masse kann man mit Quecksilber Blei, und mit Zuckerlösung Bleioxyd ausziehen.

Das Bleisuboxyd entzündet sich beim Erhitzen an der Luft, und verglimmt wie Zunder zu Bleioxyd, PbO.

Bleioxyd: PbO.

583. Man stellt das reine Bleioxyd durch Glühen von salpetersaurem oder kohlensaurem Bleioxyd dar. Es hinterbleibt hierbei als gelbes Pulver, welches in der Rothglühhitze schmilzt, und beim Erkalten zu einer aus Krystallblättern zusammengesetzten Masse erstarrt. Im Handel kommt unter dem Namen Bleiglätte ein geschmolzen gewesenes Bleioxyd vor, welches bei der Gewinnung des Silbers aus silberhaltigem Blei (690.) erhalten wird. Beim Schmelzen greift das Bleioxyd thönerne Gefässe sehr stark an; es verbindet sich mit der Kieselsäure und der Tiegel ist nach kurzer Zeit durchlöchert.

Bleioxydhydrat ist ein weisser, flockiger Niederschlag, der auf Zusatz von viel Ammoniak zu der Lösung von essigsaurem Bleioxyd sich abscheidet. Man stellt es indessen besser durch Fällen einer lauwarmen Lösung von essigsaurem Bleioxyd mit Natronlauge und wiederholtes Auskochen des Niederschlags mit Wasser dar. Ein Ueberschuss von Kali oder Natron löst den anfangs entstandenen Niederschlag, be-

sonders in der Wärme, wieder auf; beim Abdampfen der Flüssigkeit scheidet sich das gelöste Bleioxyd wasserfrei, in gelbbraunen, der Bleiglätte ähnlichen Blättchen ab.

Das Bleioxyd verhält sich gegen starke Basen wie eine Säure, und in den Lösungen des Bleioxyds in den Alkalien kann man salzartige Verbindungen von Bleioxyd mit dem Alkali annehmen. Die Verbindung des Bleioxyds mit Kalk lässt sich in Krystallen darstellen. Man wendet zuweilen die Lösung von Bleioxyd in Kalk zum Schwarzfärben der Haare an, wobei der in dem Haar enthaltene Schwefel sich mit dem Blei zu schwarzem Schwefelblei verbindet. Dieselbe Lösung wird zur Darstellung von künstlichem Schildkrot benutzt.

Bleihyperoxyd (Bleisäure): PbO_2.

584. Das Bleihyperoxyd wird aus der käuflichen Mennige durch Behandlung derselben mit kochender verdünnter Salpetersäure dargestellt; die Säure löst hierbei Bleioxyd auf und hinterlässt das Bleihyperoxyd als ein braunes Pulver. Man muss mehrmals frische Salpetersäure aufgiessen und so lange kochen, bis die Säure kein Bleioxyd mehr löst; der Rückstand wird ausgewaschen und bei gelinder Wärme getrocknet.

Man stellt das Bleihyperoxyd auch leicht durch Behandeln von Bleioxydhydrat oder feuchtem kohlensaurem Bleioxyd mit Chlor dar. Zu diesem Zwecke fällt man eine Lösung von essigsaurem Bleioxyd mit kohlensaurem Natron und leitet in die Flüssigkeit Chlor ein, wobei sich der anfangs weisse Niederschlag in braunes Bleihyperoxyd verwandelt.

In der Wärme zersetzt sich das Bleihyperoxyd leicht; indem es die Hälfte seines Sauerstoffs verliert, bleibt Bleioxyd zurück. Es vereinigt sich nicht mit Säuren; aber an diejenigen Säuren, welche fähig sind, sich höher zu oxydiren, tritt es die Hälfte seines Sauerstoffs ab und liefert dann mit der neu gebildeten Säure ein Bleioxydsalz. Es absorbirt schweflige Säure lebhaft, und unter Erwärmung entsteht schwefelsaures Bleioxyd. Man wendet diese Eigenschaft des Bleihyperoxyds häufig zur Entfernung der schwefligen Säure aus Gasgemengen an.

Das Bleihyperoxyd verbindet sich nicht mit Säuren, dagegen leicht mit den Basen und bildet verschiedene krystallisirbare Salze. Man hat es daher auch **Bleisäure** genannt.

Bleioxyd-Bleihyperoxyd: Mennige.

585. Wenn man fein gepulvertes Bleioxyd bei Luftzutritt längere Zeit einer mässigen Hitze aussetzt, so nimmt es Sauerstoff auf und verwandelt sich in ein schön orangerothes Pulver, welches unter dem Namen Mennige im Handel vorkommt. Die käufliche Mennige besitzt nicht immer die nämliche Zusammensetzung; wenn man aber das Bleioxyd so lange in der Wärme verweilen lässt, bis es nicht mehr an Gewicht zunimmt, so erhält man einen Körper, dessen Formel $Pb_3O_4 = 2PbO . PbO_2$ ist. Die Mennige ist nicht etwa eine eigenthümliche Oxydationsstufe des Bleies, sondern ihr ganzes Verhalten zeigt, dass man sie als eine Verbindung von Bleioxyd mit Bleihyperoxyd anzusehen hat. Bei der Behandlung der Mennige mit Säuren, wie Salpetersäure oder Essigsäure, löst sich das Bleioxyd auf und das Bleihyperoxyd bleibt zurück.

Bei der Fabrikation des Krystallglases wird eine bedeutende Menge von Mennige verbraucht. Die Mennige wird hierzu in Fabriken durch Erhitzen von Bleioxyd (Massicot) in Flammöfen dargestellt, deren Temperatur 400° C. nicht übersteigen darf.

Setzt man zu einer Lösung von Bleioxyd in Natronlauge unterchlorigsaures Natron, so scheidet sich ein gelbrother Niederschlag von Bleisesquioxydhydrat, $Pb_2O_3 + HO$, aus. Man kann denselben als eine Verbindung von Bleioxyd mit Bleihyperoxyd und Wasser ansehen, $Pb_2O_3 + HO = PbO + PbO_2 + HO$, in welche Bestandtheile er beim Zusammenkommen mit Säuren zerfällt.

Bleioxydsalze.

586. Von den Sauerstoffverbindungen des Bleies verbindet sich nur das Bleioxyd, PbO, mit Säuren, und dieses ist eine starke Basis, welche dem Kalk und Baryt nur wenig nachsteht. Das Bleioxyd zeichnet sich vor den anderen Metalloxyden durch die grosse Neigung aus, basische Salze zu bilden. Die meisten dieser basischen Salze sind unlöslich, einige aber lösen sich auf und bläuen alsdann die geröthete Lackmustinctur. Die Bleisalze sind giftig und bewirken, in geringer Menge in den Körper gebracht, Schmerzen in den Eingeweiden und Ko-

lik. Die Arbeiter in den Bleifabriken, namentlich in denen man Bleiweiss darstellt, sind der sogenannten Bleikolik besonders ausgesetzt. Das wirksamste Schutzmittel gegen diese Bleivergiftungen ist Schwefelsäure oder schwefelsaures Natron, welches man in sehr geringer Menge den Getränken zusetzt, und wodurch das Bleioxyd in unlösliches schwefelsaures Bleioxyd sich verwandelt.

Schwefelsaures Bleioxyd: $PbO \cdot SO_3$.

587. Das schwefelsaure Bleioxyd ist in Wasser fast unlöslich und lässt sich daher leicht durch Vermischen der Lösungen eines Bleioxydsalzes und eines schwefelsauren Alkalis darstellen. In den Färbereien, in welchen man zur Darstellung von essigsaurer Alaunerde Alaunlösung durch essigsaures Bleioxyd zersetzt, erhält man dieses Salz in grosser Menge. Noch schwerer als in Wasser, löst sich das schwefelsaure Bleioxyd in schwefelsäurehaltigem Wasser auf, aber in concentrirter Schwefelsäure ist es nicht unbedeutend löslich. Versetzt man daher die gewöhnliche englische Schwefelsäure, welche in Bleigefässen zum Theil eingedampft wurde, mit Wasser, so scheidet sich fast sämmtliches darin gelöst enthaltene schwefelsaure Bleioxyd als weisses Pulver aus. Kocht man schwefelsaures Bleioxyd mit Chlorwasserstoffsäure, so krystallisirt beim Erkalten etwas Chlorblei aus, und die Flüssigkeit hält freie Schwefelsäure gelöst. Es ergiebt sich hieraus, dass das Chlorblei in Chlorwasserstoffsäure schwieriger als das schwefelsaure Bleioxyd löslich ist. Auf Zusatz weniger Tropfen Salzsäure zu bleihaltiger concentrirter Schwefelsäure scheidet sich weisses Chlorblei ab.

Das schwefelsaure Bleioxyd wird durch Hitze allein nicht zersetzt, eine Eigenschaft, die es vor allen anderen schwefelsauren Salzen der schweren Metalle auszeichnet. Es schmilzt in der Glühhitze und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Durch Erhitzen mit Kohle wird es dagegen leicht zersetzt und liefert dabei, je nach der Temperatur und der Menge der Kohle, verschiedene Producte. Erhitzt man es rasch mit überschüssiger Kohle, so verwandelt es sich in Schwefelblei, PbS, und aller Sauerstoff geht in Verbindung mit Kohlenstoff fort; beim langsamen Erhitzen geht aber auch ein Theil des Schwefels als schweflige Säure fort, und der Rückstand ist Halb-Schwefelblei, Pb_2S. Setzt man genau so viel Kohle zu, als zur Verwand-

lung der Schwefelsäure in schweflige Säure und Kohlensäure erforderlich ist, so hinterbleibt Bleioxyd.

Bei Erhitzen von 1 Aeq. schwefelsaurem Bleioxyd mit 1 Aeq. Schwefelblei entweicht schweflige Säure, und es bleiben 2 Aeq. metallisches Blei zurück:

$$PbO . SO_3 + PbS = 2 SO_2 + 2 Pb.$$

Durch Erhitzen von 2 Aeq. schwefelsaurem Bleioxyd mit 1 Aeq. Schwefelblei erhält man Bleioxyd und metallisches Blei, aller Schwefel entweicht als schweflige Säure:

$$2 (PbO . SO_3) + PbS = 3 SO_2 + 2 PbO + Pb.$$

Dieses Verhalten ist für die metallurgische Gewinnung des Bleies von Wichtigkeit.

Das schwefelsaure Bleioxyd kann auch auf nassem Wege zu Blei reducirt werden. Bringt man es mit wenig Wasser gemengt zwischen zwei Zinkplatten in eine Kochsalzlösung, so nimmt das Zink das Chlor auf, Schwefelsäure und Sauerstoff vereinigen sich mit Natrium, und man erhält einen Schwamm von metallischem Blei, der durch Pressen in compacte Bleiplatten sich verwandeln lässt.

Salpetersaures Bleioxyd: $PbO . NO_5$.

588. Man löst Bleioxyd in Salpetersäure auf, und gebraucht dabei die Vorsicht, einen Ueberschuss von Säure anzuwenden; aus der concentrirten Lösung scheiden sich beim Erkalten reguläre Octaëder von wasserfreiem salpetersaurem Bleioxyd aus, die bald durchsichtig, bald undurchtig sind. Kaltes Wasser löst nur $1/7$ seines Gewichtes von diesem Salz, warmes Wasser nimmt aber weit mehr davon auf. In der Hitze zerfällt das salpetersaure Bleioxyd in Sauerstoff, Untersalpetersäure und rückbleibendes Bleioxyd. Wir haben (138.) angegeben, dass man diese Zersetzung zur Darstellung der Untersalpetersäure anwendet.

Kieselsaures Bleioxyd.

589. Kieselsäure und Bleioxyd lassen sich fast in jedem Verhältniss zusammenschmelzen, und beim Erkalten bleibt eine glasartige Masse, die gelblich gefärbt erscheint, wenn die Menge des Bleioxyds ansehnlich ist. Das kieselsaure Bleioxyd ist ein wesentlicher Bestandtheil des Krystallglases, des

Flintglases, des Strass, sowie der Flüsse zur Porcellan- und Glasmalerei. Diese Bleigläser, Doppelverbindungen von kieselsaurem Kali und kieselsaurem Bleioxyd, sind durch stärkeres Brechungsvermögen für Licht, grössere Weichheit und Schmelzbarkeit vor den anderen Gläsern ausgezeichnet.

Chromsaures Bleioxyd.

590. Das einfach-chromsaure Bleioxyd, $PbO . CrO_3$, erhält man durch Vermischen der Lösungen von einfach- oder zweifach-chromsaurem Kali und essigsaurem oder salpetersaurem Bleioxyd in Gestalt eines schön gelben Pulvers, welches in der Oelmalerei unter dem Namen Chromgelb, und auch in der Kattundruckerei angewendet wird. Das einfach-chromsaure Bleioxyd kommt auch in der Natur in schönen, rothen, monoklinometrischen Krystallen vor, die ein gelbes Pulver geben. Die Mineralogen nennen es Rothbleierz. Beim Erhitzen schmilzt das chromsaure Bleioxyd und giebt in noch höherer Temperatur einen Theil seines Sauerstoffs ab.

Kohlensaures Bleioxyd.

591. Das kohlensaure Bleioxyd, $PbO . CO_2$, kommt in der Natur in schönen, stark lichtbrechenden Krystallen vor, die mit kohlensaurem Baryt und kohlensaurem Strontian isomorph sind. Die Mineralogen nennen es Weissbleierz. Künstlich stellt man es durch doppelte Zersetzung eines löslichen Bleisalzes durch ein kohlensaures Alkali dar, wobei ein weisser, wasserfreier Niederschlag entsteht, der in Wasser fast vollkommen unlöslich ist.

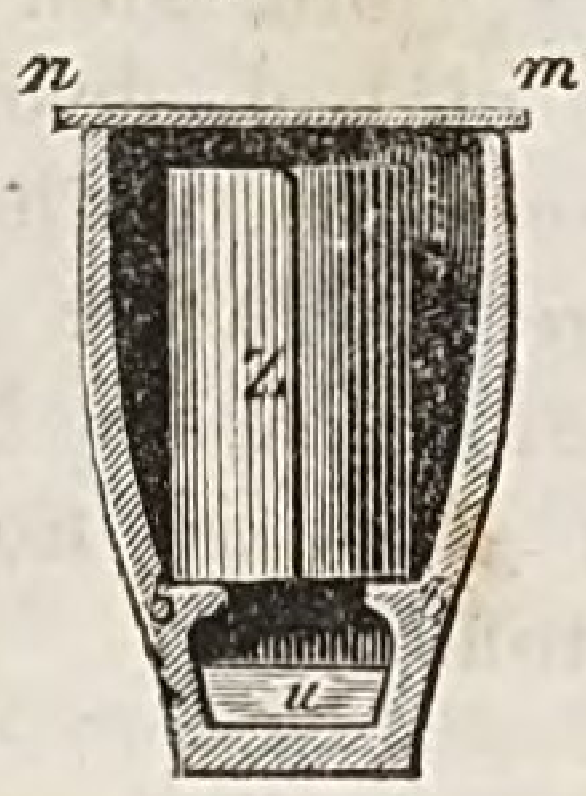
Das kohlensaure Bleioxyd wird zu Oelfarben unter dem Namen Bleiweiss angewendet. Dieses Bleiweiss wird in Fabriken auf verschiedene Weise dargestellt, welche in letzter Form darin übereinkommen, dass basisch essigsaures Bleioxyd durch Kohlensäure zersetzt wird.

Das neuere Verfahren, welches man auch das französische Verfahren nennt, besteht darin, dass man zuerst in Essigsäure möglichst viel Bleioxyd auflöst und durch Einleiten von Kohlensäure in die Lösung dasselbe niederschlägt. Die Flüssigkeit hält hierbei nur wenig Bleioxyd zurück, und ist fast nur Essigsäure, welche man zur Auflösung neuer Mengen von Bleiglätte verwendet, die man wieder als kohlensaures

Bleioxyd niederschlägt. Ein und dieselbe Menge von Essigsäure könnte hiernach verwendet werden, um nach und nach unendlich grosse Mengen von Bleiglätte in Bleiweiss überzuführen. In der Wirklichkeit geht aber bei den verschiedenen Operationen immer etwas Essigsäure verloren, und man muss daher immer etwas Essigsäure wieder zusetzen.

Das meiste im Handel vorkommende Bleiweiss wird nach dem älteren Verfahren, welches man holländisches Verfahren nennt, dargestellt. Man rollt 0,12 Meter breite und 0,6 bis 1,0 Meter lange Bleiplatten spiralförmig zusammen, und bringt jede dieser Rollen *Z* (Fig. 150) in einen glasirten, irdenen Topf, welcher einige Zoll über dem Boden einen Vorsprung *b* hat, auf welchen man die Bleispirale stellt. In jeden Topf giesst man ein wenig schlechten Essig, der aus saurem Bier dargestellt wird, und deckt ihn mit einer nicht genau schliessenden Bleiplatte *mn* zu. Viele dieser Töpfe werden reihenweise zwischen Pferdemist gestellt und damit zugedeckt, doch so, dass die Luft allmälig zutreten kann.

Fig. 150.



Das Blei in Berührung mit den Dämpfen der Essigsäure und Sauerstoff oxydirt sich; es entsteht anfangs basisch essigsaures Bleioxyd, und dieses wird durch die Kohlensäure in kohlensaures Bleioxyd verwandelt. Die freigewordene Essigsäure bedingt die Bildung einer neuen Menge von basisch essigsaurem Bleioxyd, welches seinerseits wieder in kohlensaures Bleioxyd verwandelt wird. Der Pferdemist wirkt hierbei dadurch, dass er fortwährend, in Folge seiner Fäulniss, Kohlensäure liefert und ausserdem die Temperatur etwas erhöht. Die Bleirollen sind nach 14 Tagen mehr oder weniger tief zerfressen und mit einer weissen Rinde überzogen, die man abklopft, worauf man die Platten von Neuem in die Töpfe stellt, bis sie vollständig verschwunden sind. Das hierdurch erhaltene Bleiweiss ist ein basisches kohlensaures Bleioxyd von der Formel $2\,(PbO\,.\,CO_2) + PbO\,.\,HO$.

Kennzeichen der Bleioxydsalze.

592. Das Bleioxyd bildet mit den farblosen Säuren ungefärbte neutrale Salze; die basischen Salze sind dagegen häufig gelblich gefärbt. Die löslichen Bleisalze schmecken süss.

Kali- oder Natronlauge geben einen weissen Niederschlag von Bleioxydhydrat, der in überschüssigem Alkali löslich ist.

Kohlensaure Alkalien geben einen weissen, im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslichen Niederschlag von kohlensaurem Bleioxyd.

Schwefelwasserstoff giebt mit Bleisalzen, auch bei Ueberschuss von Säure, einen schwarzen Niederschlag von Schwefelblei. Schwefelammonium bewirkt den nämlichen Niederschlag; derselbe ist in überschüssigem Schwefelammonium nicht löslich.

Die Bleisalze geben mit Schwefelsäure oder schwefelsauren Salzen einen weissen, in Wasser unlöslichen Niederschlag, der sich von dem schwefelsauren Baryt, womit man ihn seinem Aussehen nach verwechseln könnte, leicht dadurch unterscheidet, dass er durch Schwefelwasserstoff geschwärzt wird.

Ferrocyankalium giebt mit Bleisalzen einen weissen Niederschlag.

Setzt man zu einer ziemlich concentrirten und warmen Lösung eines Bleisalzes Chlorwasserstoffsäure oder ein lösliches Chlormetall, so fällt Chlorblei als weisser Niederschlag nieder, welcher sich beim Erkalten der Flüssigkeit in charakteristische kleine Blättchen verwandelt. Nimmt man statt des Chlormetalls ein Jodmetall, so erhält man goldgelbe Krystallblätter von Jodblei.

Die Bleisalze geben mit phosphorsaurem Natron einen weissen, in Essigsäure unlöslichen Niederschlag von phosphorsaurem Bleioxyd, $3\,PbO\,.\,PO_5$, der beim Erhitzen schmilzt und beim Erkalten krystallinisch erstarrt.

Eisen, Zink und Zinn fällen das Blei aus den Lösungen der Bleioxydsalze.

Die Bleisalze lassen sich endlich noch vor dem Löthrohr leicht dadurch nachweisen, dass sie, auf Kohle mit kohlensaurem Natron in der Reductionsflamme erhitzt, eine kleine Bleikugel geben, welche an ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften leicht zu erkennen ist.

Verbindungen des Bleies mit Schwefel.

593. Das dem Bleioxyd entsprechende Schwefelblei, PbS, kommt in der Natur in schönen, metallglänzenden Würfeln von graublauer Farbe krystallisirt vor. Die Mineralogen nennen es Bleiglanz. Dies ist das gewöhnlichste und zugleich wichtigste Bleierz, da es fast sämmtliches im Handel vorkommende Blei liefert. Man kann dieselbe Verbindung durch Zusammenschmelzen von gekörntem Blei mit Schwefel darstellen, wobei die Vereinigung beider Stoffe unter Erglühen erfolgt. Es ist indessen nothwendig, wenn man das Schwefelblei ganz rein haben will, die Masse zu pulvern und sie nochmals mit Schwefel zu erhitzen. Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Bleioxydlösung erhält man das Schwefelblei in feinzertheiltem Zustande.

Das Schwefelblei schmilzt in der Rothglühhitze, und erstarrt beim langsamen Erkalten zu einer krystallinischen, nach Würfelflächen spaltbaren Masse. Es ist ein wenig flüchtig, und man kann es durch Erhitzen in einer Porcellanröhre, durch welche ein Gasstrom streicht, sublimiren. Die kältere Wand der Röhre überzieht sich mit kleinen, sehr glänzenden Würfeln von Schwefelblei.

Das Schwefelblei lässt sich leicht an der Luft rösten; je nach der Temperatur und der Leitung der Operation entstehen hierbei sehr verschiedene Producte. Gewöhnlich bildet sich sehr viel schwefelsaures Bleioxyd und Bleioxyd, aber man kann auch viel metallisches Blei dabei erhalten. Wir haben nämlich (587.) gesehen, dass man bei dem Verhältniss von 1 Aeq. schwefelsaures Bleioxyd auf 1 Aeq. Schwefelblei unter Entwickelung von schwefliger Säure metallisches Blei erhält. Beim Erhitzen von 1 Aeq. Schwefelblei mit 2 Aeq. Bleioxyd bilden sich ferner 3 Aeq. Blei:

$$PbS + 2PbO = 3Pb + SO_2,$$

und man sieht leicht ein, dass alle diese Umsetzungen bei dem Rösten des Schwefelbleies stattfinden können.

Das Schwefelblei wird in der Kälte weder von verdünnter Schwefelsäure, noch von verdünnter Chlorwasserstoffsäure angegriffen. Concentrirte und kochende Schwefelsäure verwandelt es unter Entwickelung von schwefliger Säure in schwefel-

saures Bleioxyd. Concentrirte und kochende Chlorwasserstoffsäure löst das Schwefelblei unter Entbindung von Schwefelwasserstoff auf. Der Bleiglanz wird selbst von verdünnter Salpetersäure angegriffen, bei Gegenwart einer hinreichenden Menge von Wasser wird sämmtlicher Schwefel in freiem Zustande abgeschieden und das Blei als salpetersaures Bleioxyd aufgelöst. Rauchende Salpetersäure verwandelt das Schwefelblei in schwefelsaures Bleioxyd. Salpetersäure von mittlerer Concentration bewirkt beide Zersetzungen gleichzeitig; ein Theil des Schwefels wird für sich abgeschieden und eine entsprechende Menge von Blei gelöst; ein anderer Theil wird in schwefelsaures Bleioxyd verwandelt.

Durch Erhitzen von 1 Aeq. Schwefelblei mit 1 Aeq. metallischem Blei erhält man Halb-Schwefelblei, Pb_2S; das Schwefelblei scheint sich auch mit noch mehr Blei vereinigen zu können.

Verbindungen des Bleies mit Chlor und Jod.

Chlorblei.

594. Das Blei wird von Chlor leicht angegriffen, und es bildet sich stets nur eine einzige Verbindung, das Chlorblei, $PbCl$. Man kann das Chlorblei leicht durch Erwärmen von Bleiglätte mit Chlorwasserstoffsäure darstellen; die Bleiglätte verwandelt sich hierbei in eine weisse Masse von Krystallnadeln, welche in Wasser, namentlich in der Kälte, nur wenig löslich sind. Es lässt sich auch durch doppelte Zersetzung, auf Zusatz von Kochsalzlösung zu einer concentrirten Bleioxydlösung, darstellen. Das Chlorblei schmilzt noch unterhalb der Rothglühhitze, und erstarrt beim Erkalten zu einer hornartigen, mit dem Messer schneidbaren Masse.

Chlorblei und Bleioxyd vereinigen sich in verschiedenen Verhältnissen mit einander; diese Oxychlorüre lassen sich durch Zusammenschmelzen von Bleioxyd mit Chlorblei darstellen und krystallisiren beim Erkalten. Sie sind meistens gelb gefärbt; eins derselben, das sogenannte Kasseler Gelb, $PbCl + 7PbO$, wird in Fabriken durch Erhitzen von 1 Thl. Salmiak mit 10 Thln. Bleiglätte bereitet.

Vermischt man eine warme Lösung von Chlorblei mit Kalkwasser, so scheidet sich ein basisches Chlorblei, $PbCl + PbO$, in weissen Flocken aus, das man als Malerfarbe anwendet.

Jodblei.

595. Beim Vermischen von Jodkalium mit einer heissen und hinlänglich verdünnten Lösung eines Bleisalzes scheiden sich nach dem Erkalten krystallinische, goldgelbe Blättchen von Jodblei, PbJ, ab. Es löst sich wenig in kaltem Wasser, etwas leichter in kochendem.

Metallurgie des Bleies.

596. Das hauptsächlichste Bleierz, der Bleiglanz, PbS, kommt in Gängen oder Lagern älterer Gebirge vor. Man kann das Blei daraus nach zwei verschiedenen Methoden darstellen.

Nach dem ersten Verfahren schmilzt man das Erz in einem Schachtofen, der durch ein Gebläse gespeist wird, mit metallischem Eisen zusammen, und trägt das Erz in abwechselnden Schichten mit Kohle ein. Das Eisen entzieht dem Blei den Schwefel; es bildet sich ein schmelzbares Schwefeleisen und metallisches Blei, welche beide sich in einem am Boden des Ofens befindlichen Heerd ansammeln. Das Schwefeleisen schwimmt auf dem Blei, und da es leicht fest wird, so kann man es in Scheiben abheben, während das Blei lange flüssig bleibt, mit eisernen Löffeln ausgeschöpft und in Mulden gegossen wird.

Das zweite Verfahren stützt sich auf die schon (593.) angeführten Reactionen. Man röstet den Bleiglanz in einem Flammofen, bis eine gewisse Menge von Bleioxyd und schwefelsaurem Bleioxyd entstanden ist, worauf man die Masse innig vermengt. Man verschliesst hierauf die Oeffnungen des Ofens, durch welche während des Röstens frische Luft zu dem Erz trat, und giebt ein lebhaftes Feuer, wobei der noch vorhandene Schwefel des Schwefelbleies auf Kosten des Sauerstoffs des Bleioxyds und schwefelsauren Bleioxyds verbrennt, und metallisches Blei frei wird. Es sind also bei diesem Verfahren zwei Processe zu unterscheiden, zuerst die Röstperiode und hierauf die Schmelzperiode.

Zinn.

Aequivalent: Sn = 59,0.

597. Das käufliche Zinn ist niemals vollkommen rein, sondern es enthält immer kleine Mengen von Arsen und verschiedenen Metallen; das Bankazinn ist indessen fast ganz rein. Man stellt das reine Zinn aus dem käuflichen dar, indem man dieses mit Salpetersäure behandelt, wodurch das Zinn in ein weisses unlösliches Pulver von Zinnoxyd verwandelt wird. Die übrigen Metalle werden zugleich oxydirt, und zuerst durch Auswaschen mit Wasser, und endlich noch mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure entfernt. Das Zinnoxyd wird durch Erhitzen in einem mit Kohle ausgefütterten Tiegel in metallisches Zinn verwandelt.

Das Zinn nähert sich hinsichtlich seines Aussehens und Glanzes dem Silber; es besitzt einen charakteristischen Geschmack und Geruch, besonders wenn man es einige Zeit zwischen den Fingern gehalten hat. Es ist sehr dehnbar, und man kann es durch Schlagen in äusserst dünnen Blättchen erhalten; bei 100° C. ist seine Dehnbarkeit noch grösser, aber es besitzt nur geringe Festigkeit; denn ein 2 Millimeter dicker Draht bricht schon bei einer Belastung von 24 Kilogramm. Beim Biegen eines Stückes Zinn hört man einen eigenthümlichen Ton, den man das Geschrei des Zinns nennt. Das Zinn zeigt nämlich im Innern ein krystallinisches Gefüge; indem nun die kleinen Kryställchen sich beim Biegen eines Stückes an einander reiben, entsteht der eigenthümliche Ton. An der Stelle, an welcher die Reibung im Innern stattfindet, bemerkt man eine bedeutende Temperaturerhöhung, die nach wiederholtem Biegen derselben Stelle schon durch das Gefühl sich leicht wahrnehmen lässt.

Das Zinn schmilzt bei 228° C. und verdampft in der Weissglühhitze merklich, doch haben die Dämpfe nur geringe Spannkraft, was daraus erhellt, dass das Metall beim Erhitzen im Schmiedefeuer nur einen sehr geringen Gewichtsverlust erleidet. Das Zinn hat grosse Neigung zu krystallisiren, und alle geschmolzen gewesenen Stücke zeigen ein krystallinisches Ge-

füge, wenn man die Oberfläche mit einer Säure benetzt, welche die äussere Haut wegnimmt. Die Oberfläche des Zinns erscheint alsdann, in Folge des an den verschiedenen Krystallblättern ungleich und nach verschiedener Richtung zurückgeworfenen Lichts, wie gewässert (moirirt). Schmilzt man in einem Gefäss einige Kilogramme Zinn, und lässt es in einem erhitzten Sandbad langsam erkalten, durchbricht nach einiger Zeit die erstarrte Oberfläche mit einer glühenden Kohle und giesst den im Inneren noch flüssig gebliebenen Antheil aus, so findet man die Wand des Gefässes häufig mit ziemlich grossen, selten aber schön ausgebildeten, quadratischen Prismen bekleidet.

Das specif. Gewicht des Zinns beträgt 7,29; es nimmt beim Hämmern nur unbedeutend zu.

Bei gewöhnlicher Temperatur erleidet das Zinn an der Luft keine Veränderung, aber bei seinem Schmelzpunkte überzieht es sich rasch mit einer grauen Haut, einem Gemenge von Zinnoxydul und Zinnoxyd. In höherer Temperatur schreitet die Oxydation weit rascher vor, und in der Weissglühhitze verbrennt es mit weisser Flamme. Es zersetzt in der Rothglühhitze den Wasserdampf und verwandelt sich in Zinnoxyd.

In concentrirter Chlorwasserstoffsäure löst sich das Zinn unter Entwickelung von Wasserstoffgas auf; auch verdünnte Schwefelsäure greift es beim Kochen an und entwickelt Wasserstoffgas, aber das Metall oxydirt sich hierbei nur sehr langsam. Concentrirte Schwefelsäure greift es in der Wärme sehr lebhaft an und verwandelt es unter Entwickelung von schwefliger Säure in schwefelsaures Zinnoxydul. Salpetersäure oxydirt das Zinn leicht zu Zinnoxyd, ohne es aufzulösen. Ist die Salpetersäure concentrirt, so findet die Umwandlung des Metalls in Zinnoxyd unter lebhafter Entwickelung von Stickoxydgas statt; bei einer sehr verdünnten Salpetersäure beobachtet man aber gar keine Gasentwickelung, weil Wasser und Salpetersäure gleichzeitig zersetzt werden, so dass neben salpetersaurem Zinnoxydul salpetersaures Ammoniak gebildet wird (115). Salpetersäurehydrat ($HO \cdot NO_5$) greift das Zinn gar nicht an, es behält darin seinen Metallglanz. Setzt man aber einige Tropfen Wasser zu, so findet eine äusserst heftige Einwirkung statt, und häufig wird durch die plötzliche und lebhafte Gasentwickelung ein Theil der Flüssigkeit aus dem Gefässe geschleudert.

Das Zinn löst sich in Königswasser leicht auf, und wenn

dieses genug Chlorwasserstoffsäure enthält, entsteht nur Zweifach-Chlorzinn.

Das Wasser wird durch Zinn auch bei Gegenwart von Alkalihydraten zersetzt; erhitzt man Zinn mit einer concentrirten Lösung von Kalihydrat, so löst es sich unter Entwickelung von Wasserstoffgas zu Zinnoxyd-Kali (zinnsaurem Kali) auf.

Verbindungen des Zinns mit Sauerstoff.

598. Man kennt zwei eigenthümliche Verbindungen des Zinns mit Sauerstoff:

1. Das Zinnoxydul, SnO;
2. Das Zinnoxyd, SnO_2, auch Zinnsäure genannt.

Diese beiden Oxyde vereinigen sich unter einander zu verschiedenen dazwischen liegenden Oxydationsstufen.

Zinnoxydul: SnO.

599. Man stellt das Zinnoxydul durch Fällen einer Lösung von Einfach-Chlorzinn, $SnCl$, mit kohlensaurem Ammoniak dar; hierbei entweicht die Kohlensäure, und es entsteht ein weisser Niederschlag von Zinnoxydulhydrat. Das hierdurch erhaltene Zinnoxydulhydrat zieht begierig Sauerstoff an und verwandelt sich in Berührung mit Luft schnell in Zinnoxyd. Ein dichteres, und daher weniger leicht veränderliches Zinnoxydul erhält man durch Fällen von Einfach-Chlorzinn mit Kalilauge, wobei das zu Anfang abgeschiedene Zinnoxydulhydrat sich mit dem überschüssig zugesetzten Kali zu einem wahren Salz vereinigt, worin ersteres die Rolle einer Säure spielt. Beim Kochen mit der Flüssigkeit wird diese Verbindung aber zerstört, und Zinnoxydul scheidet sich wasserfrei, in kleinen schwarzen Krystallen aus, die gewaschen und an der Luft getrocknet werden können, ohne sich dabei zu verändern.

Beim Erhitzen von reinem oxalsaurem Zinnoxydul bei abgehaltener Luft hinterbleibt Zinnoxydul als schwarze Masse.

Das Zinnoxydul fängt beim Erhitzen an der Luft Feuer und verglimmt, ähnlich wie Zunder, zu Zinnoxyd.

Zinnoxyd (Zinnsäure): SnO_2.

600. Das Zinnoxyd bildet zwei durch ihre chemischen Eigenschaften vollständig von einander unterschiedene, isomere

Modificationen. Die eine Modification nennt man gewöhnlich b-Zinnoxyd oder Metazinnsäure; man erhält sie durch Behandlung von Zinn mit Salpetersäure in Gestalt eines weissen Pulvers. Die zweite Modification, das a-Zinnoxyd oder die Zinnsäure, wird aus dem Zweifach-Chlorzinn durch Zersetzung desselben mit Wasser oder Kalilauge, oder auch aus den löslichen zinnsauren Salzen durch Zusatz von Säuren gefällt.

Das b-Zinnoxyd kommt in der Natur, und zwar in älteren Gebirgsformationen, in schönen, sehr glänzenden, gewöhnlich dunkelbraun gefärbten, quadratischen Krystallen vor. Die Mineralogen nennen es Zinnstein. Derselbe Körper entsteht bei der Oxydation des Zinns mit Salpetersäure; das unlösliche weisse Pulver enthält Wasser gebunden, verliert es aber beim Glühen. Die Formel dieses wasserhaltigen b-Zinnoxyds ist: $SnO_2 + 2HO$, wenn es an der Luft getrocknet wurde; bei 100^0 C. verliert es die Hälfte seines Wassergehaltes und verwandelt sich in $SnO_2 + HO$.

Das b-Zinnoxyd ist in Salpetersäure vollkommen unlöslich; in Chlorwasserstoffsäure löst es sich auf, wenn es damit zuerst gekocht und hierauf mit Wasser versetzt wird; diese Lösung lässt auf Zusatz von Schwefelsäure alles b-Zinnoxyd in Verbindung mit Schwefelsäure fallen. Der Niederschlag erleidet aber durch Auswaschen mit Wasser eine Zersetzung, und durch Behandlung mit kochendem Wasser kann man ihm alle Schwefelsäure entziehen.

Das b-Zinnoxyd oder die Metazinnsäure bildet mit den Alkalien krystallisirbare Salze. Löst man Metazinnsäure in Kalilauge und bringt in die Lösung festes Kalihydrat, so scheidet sich das in concentrirter Kalilauge unlösliche metazinnsaure Kali, $KO . 5SnO_2 + 4HO$, aus.

Das a-Zinnoxyd oder die Zinnsäure wird erhalten, wenn man das Zweifach-Chlorzinn mit Wasser vermischt und die Lösung kocht. Es scheidet sich hierbei alles in Lösung enthaltene Zinn als voluminöser, weisser Niederschlag aus. Dieses a-Zinnoxyd löst sich in Salpetersäure, Chlorwasserstoffsäure und verdünnter Schwefelsäure vollständig auf, aber beim Kochen wird das a-Zinnoxydhydrat wieder gefällt, und zwar um so vollständiger, je weniger überschüssige Säure zugesetzt wurde. Das im leeren Raume getrocknete a-Zinnoxyd hat die Formel $SnO_2 . HO$. Beim gelinden Erwärmen verwandelt es sich in b-Zinnoxyd, ohne dabei Wasser zu verlieren.

Durch Auflösen von a-Zinnoxyd in Kalilauge und Verdampfen der Lösung im Vacuum erhält man das zinnsaure Kali in farblosen, schiefrhombischen Säulen von der Formel $KO . Sn O_2 + 3 HO$.

Man stellt es auch durch Kochen von Kalilauge mit Zinn unter Zusatz von Bleioxyd dar, wobei letzteres an das Zinn den Sauerstoff abtritt, und metallisches Blei sich abscheidet, während zinnsaures Kali in Lösung übergeht.

Zinnoxydulsalze.

601. Man kennt nur wenige von den Verbindungen des Zinnoxyduls mit Säuren. Schwefelsaures Zinnoxydul erhält man durch Sättigen von verdünnter Schwefelsäure mit Zinnoxydulhydrat, wobei es sich löst, und beim Erkalten scheiden sich kleine krystallinische Blättchen von schwefelsaurem Zinnoxydul ($Sn O . S O_3$) ab. Dieses Salz löst sich leicht und ohne Zersetzung in kaltem Wasser auf, aber beim Kochen der Lösung wird es unter Fällung eines basisch schwefelsauren Salzes zersetzt. Das schwefelsaure Zinnoxydul bildet mit den schwefelsauren Alkalien lösliche und beständige Verbindungen, welche sich in Krystallen darstellen lassen.

Salze der Zinnoxyde.

602. Das a-Zinnoxyd sowohl als auch das b-Zinnoxyd vereinigen sich mit Säuren, und beide bilden wahre Salze, in welchen das Zinnoxyd die Rolle einer Basis spielt. Diese Salze krystallisiren zum Theil, sind aber zu wenig bekannt, als dass wir uns länger dabei aufzuhalten brauchten.

Verbindungen des Zinns mit Schwefel.

603. Das Zinn verbindet sich mit dem Schwefel in zwei Verhältnissen; die eine Verbindung, das Einfach-Schwefelzinn, SnS, entspricht dem Zinnoxydul; das Zweifach-Schwefelzinn, SnS_2, entspricht dem Zinnoxyd.

Man stellt das Einfach-Schwefelzinn durch Erhitzen eines Gemenges von Zinnfeile und Schwefelblumen in einem Thontiegel dar. Das bei dem ersten Erhitzen erhaltene Product muss gepulvert, und hierauf nochmals mit einer neuen Menge von Schwefel erhitzt werden. Man erhält hierdurch eine dunkelgraue, in grossen, sehr glänzenden Blättern krystallisirte Masse. Dieselbe Schwefelungsstufe schlägt sich, aber in Verbindung mit Wasser, beim Einleiten eines Stromes von Schwefelwasserstoffgas in eine Lösung von Einfach-Chlorzinn, in Gestalt dunkelbrauner, fast schwarzer Flocken nieder. In concentrirter Chlorwasserstoffsäure löst sich das Einfach-Schwefelzinn unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff auf, aber die Gegenwart von wenig Chlorwasserstoffsäure verhindert in einer verdünnten Lösung der Zinnoxydulsalze nicht die vollständige Abscheidung des Zinns durch Schwefelwasserstoff.

Das Zweifach-Chlorzinn, $SnCl_2$, giebt mit Schwefelwasserstoff einen gelben Niederschlag von wasserhaltigem Zweifach-Schwefelzinn, SnS_2; lässt man durch eine dunkelroth glühende Röhre gleichzeitig Schwefelwasserstoffgas und den Dampf von Zweifach-Chlorzinn streichen, so scheidet sich wasserfreies Zweifach-Schwefelzinn in glänzenden, goldgelben Krystallblättern ab. Man stellt diese Verbindung in Fabriken auf trocknem Wege dar, und verwendet sie, unter dem Namen Musivgold, zum Bronciren von Holz. Gewöhnlich bereitet man dasselbe auf folgende Weise: Man stellt aus 12 Thln. Zinn und 6 Thln. Quecksilber ein Amalgam dar, pulvert dasselbe in einem Mörser und vermischt es mit 7 Thln. Schwefelblumen und 6 Thln. Salmiak. Das Gemisch erhitzt man in einem langhalsigen Kolben, den man in ein Sandbad stellt, sehr langsam bis zum Dunkelrothglühen. In dem Halse des Kolbens verdichten sich hierbei Schwefel, Salmiak, Schwefelquecksilber und Einfach-Chlorzinn, und das Musivgold bleibt auf dem Boden des Kolbens in Gestalt einer goldähnlichen, aus einer Menge kleiner, krystalli-

nischer Blättchen zusammengesetzten, sehr lockeren Masse zurück. Die Theorie dieses Processes ist ziemlich verwickelt: Das feinzertheilte Zinn vereinigt sich beim Erhitzen mit Schwefel schon bei wenig erhöhter Temperatur zu Zweifach-Schwefelzinn; aber diese Verbindung ist amorph und bildet nicht die goldglänzenden Blättchen, welche allein die Anwendung desselben in den Gewerben bedingen. Bei sehr starkem Erhitzen verliert das Zweifach-Schwefelzinn die Hälfte seines Schwefelgehalts, und verwandelt sich in Einfach-Schwefelzinn, wobei wenig Musivgold sublimirt. Der dem Gemenge zugesetzte Salmiak verhindert aber eine zu starke Erhitzung, weil er, bei seiner Verflüchtigung unterhalb der Rothglühhitze, viel latente Wärme aufnimmt; ausserdem erleichtert er die Sublimation, und somit die Krystallisation des Musivgoldes; das gleichzeitig entstehende Schwefelquecksilber wirkt in ähnlicher Weise wie der Salmiak.

Das Zweifach-Schwefelzinn ist eine Sulfosäure, welche mit den Schwefelalkalimetallen lösliche Sulfosalze bildet, die zum Theil in krystallisirter Form erhalten werden können.

Verbindungen des Zinns mit Chlor.

604. Das Zinn bildet mit Chlor zwei Verbindungen; das Einfach-Chlorzinn, Sn Cl, entspricht dem Zinnoxydul, und das Zweifach-Chlorzinn, $Sn\,Cl_2$, dem Zinnoxyd.

Das Einfach-Chlorzinn oder Zinnchlorür stellt man durch Auflösen von Zinn in concentrirter kochender Chlorwasserstoffsäure dar; das Zinn löst sich hierbei unter Entwickelung von Wasserstoffgas auf, und beim Verdampfen scheidet die Flüssigkeit Krystalle von der Formel $Sn\,Cl + 2\,HO$ aus. Dieselben werden im Grossen in Fabriken bereitet und unter dem Namen Zinnsalz in den Färbereien verbraucht.

Das Einfach-Chlorzinn löst sich in luftfreiem Wasser ohne Veränderung, aber beim Stehen an der Luft nimmt es Sauerstoff auf, und es schlägt sich ein weisses Pulver nieder. Das Einfach-Chlorzinn entzieht vielen Oxyden, wenn beide in Lösung zusammenkommen, einen Theil oder sämmtlichen Sauerstoff. Durch Einfach-Chlorzinn werden Quecksilber und Silber

aus den Lösungen ihrer Salze in metallischem Zustande gefällt, Eisenoxyd und Kupferoxyd in ihren Lösungen in Oxydul verwandelt.

Das Zweifach-Chlorzinn oder Zinnchlorid, $Sn\,Cl_2$, erhält man bei der Behandlung von Zinn mit überschüssigem Chlor. Diese beiden Stoffe besitzen so grosse Verwandtschaft zu einander, dass Zinnfeile, wenn man sie in eine mit trocknem Chlorgas gefüllte Flasche wirft, unter Feuerentwickelung Zweifach-Chlorzinn bildet. Um diese Verbindung in etwas grösserer Menge darzustellen, bringt man Zinn in eine tubulirte Glasretorte, welche mit einer gut abgekühlten Vorlage in Verbindung steht, und leitet durch den Tubulus einen Strom von trocknem Chlorgas ein. Das Zinn verbindet sich unmittelbar mit dem Chlor und beim gelinden Erhitzen destillirt eine Flüssigkeit über, welche sich in der Vorlage verdichtet; sie ist gewöhnlich durch aufgelöstes Chlor gelb gefärbt, man reinigt sie durch Schütteln mit Zinnfeile oder Einfach-Chlorzinn und abermalige Destillation. Man erhält dieselbe Verbindung auch beim Erhitzen einer Mischung von 1 Thl. Zinnfeile und 5 Thln. Einfach-Chlorquecksilber (Sublimat).

Das Zweifach-Chlorzinn ist eine farblose Flüssigkeit von 2,28 specif. Gewicht; es siedet bei 120° C. und die Dichtigkeit seines Dampfes ist 9,2. Es verbreitet an der Luft dicke, weisse Nebel, welche daher rühren, dass das Zweifach-Chlorzinn schon bei gewöhnlicher Temperatur in ansehnlicher Menge verdampft, die Dämpfe aber sich mit dem in der Luft enthaltenen Wasserdampf zu einem viel weniger flüchtigen Hydrat vereinigen, welches sich daher niederschlägt. Giesst man zu dem wasserfreien Zweifach-Chlorzinn einige Tropfen Wasser, so wird durch Vereinigung beider viel Wärme frei, und es scheidet sich ein Hydrat, $Sn\,Cl_2 + 5\,HO$, in schönen Krystallen ab.

Dasselbe wasserhaltige Zweifach-Chlorzinn stellt man durch Auflösen von Zinn in einer Mischung von Salpetersäure und viel Chlorwasserstoffsäure, oder durch Einleiten von Chlorgas in eine Lösung von Einfach-Chlorzinn dar. Das wasserhaltige Zweifach-Chlorzinn löst sich in Wasser vollständig zu einer sauer reagirenden Flüssigkeit, welche beim Kochen sämmtliches Zinnoxyd als a-Zinnoxyd (600.) abscheidet. Durch Zusatz von Chlorwasserstoffsäure wird diese Abscheidung von Zinnoxyd verhindert.

Das wasserhaltige Zweifach-Chlorzinn zersetzt sich in der Wärme grösstentheils; indem Chlorwasserstoffsäure entweicht,

hinterbleibt b-Zinnoxyd. Beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure oder wasserfreier Phosphorsäure verliert es das Wasser und es destillirt wasserfreies Zweifach-Chlorzinn über. Das wasserfreie Zweifach-Chlorzinn wurde von den alten Chemikern *Spiritus fumans Libavii* genannt.

Das Zweifach-Chlorzinn vereinigt sich mit den verschiedenartigsten Stoffen, wie z. B. mit Ammoniak, Stickstoffoxyd, Phosphorwasserstoff, Cyanwasserstoff und wasserfreier Schwefelsäure. Mit den Chloralkalimetallen bildet es Doppelsalze, welche leicht krystallisiren. Beim Vermischen von Zweifach-Chlorzinn mit einer concentrirten Salmiaklösung scheidet sich das Ammonium-Zinnchlorid, $NH_4\,Cl + Sn\,Cl_2$, wasserfrei in farblosen Octaëdern ab. Man wendet es unter dem Namen Pinksalz in den Kattundruckereien an.

Zinnfluormetalle.

605. Man erhält sie durch Behandlung der zinnsauren Salze mit Fluorwasserstoffsäure in farblosen Krystallen. Sie gleichen im Allgemeinen den Kieselfluormetallen, insofern sie meist denselben Krystallwassergehalt und dann auch dieselbe Krystallform wie diese besitzen; auch die Löslichkeit der beiderlei Salze zeigt häufig Uebereinstimmung. Zinnfluorstrontium, $Sn\,Fl_2 + Sr\,Fl + 2aq.$, und Kieselfluorstrontium, $Si\,Fl_2 + Sr\,Fl + 2\,aq.$, krystallisiren z. B. monoklinometrisch. Auch die beiden Zinksalze krystallisiren mit 6 Aeq. Wasser in hexagonalen Formen; sie sind beide sehr löslich. Die Bariumverbindungen sind dagegen beide fast unlöslich in Wasser.

Die Isomorphie dieser Verbindungen ist einer der wichtigsten Gründe, dass die Formel des Fluorkiesels $Si\,Fl_2$ und mithin die der entsprechend zusammengesetzten Kieselsäure $Si\,O_2$ (196.) anzunehmen ist.

Kennzeichen der löslichen Zinnverbindungen.

606. Das Zinn bildet zwei Reihen von löslichen Verbindungen; die einen enthalten Zinnoxydul, $Sn\,O$, oder entspre-

chen demselben, wie das Einfach-Chlorzinn, $Sn\,Cl$; die anderen enthalten Zinnoxyd, $Sn\,O_2$, oder entsprechende Verbindungen. Da diese zwei Reihen verschiedene Reactionen zeigen, so müssen wir sie getrennt beschreiben.

Kennzeichen der Zinnoxydulsalze.

607. Die Zinnoxydulsalze sind farblos, wenn die Säure selbst nicht gefärbt ist; sie röthen stark die Lackmustinctur. Sie ziehen bei längerem Stehen an der Luft Sauerstoff an, wobei ein Theil des Zinnoxyduls in Zinnoxyd übergeht, und lösen sich hierauf nicht mehr vollständig in Wasser, aber auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure geben sie wieder klare Lösungen.

Kaustische Alkalien fällen die Lösung der Zinnoxydulsalze weiss; der Niederschlag löst sich in überschüssigem Kali auf, aber beim Kochen der Lösung scheidet sich wasserfreies Zinnoxydul als schwarzes Pulver ab. Ammoniak giebt auch einen weissen, in überschüssigem Ammoniak aber nicht löslichen Niederschlag.

Die kohlensauren Alkalien geben, unter Entwickelung von Kohlensäure, weisse Niederschläge, welche in überschüssigem kohlensaurem Alkali unlöslich sind und beim Kochen der Flüssigkeit schwarz werden.

Schwefelwasserstoff fällt die Lösungen der Zinnoxydulsalze dunkelbraun; Schwefelammonium giebt einen braunen Niederschlag, der in viel Schwefelammonium, namentlich wenn es durch überschüssigen Schwefel gelb gefärbt ist, sich auflöst.

Ferrocyankalium giebt einen weissen Niederschlag.

Quecksilbersalze werden durch Zinnoxydullösungen zu metallischem Quecksilber reducirt; das Quecksilber scheidet sich in feinzertheiltem Zustande als graues Pulver aus, vereinigt sich aber beim Reiben oder Kochen mit Säuren zu glänzenden Metallkugeln.

Chlorgold bewirkt in sehr verdünnten Lösungen von Zinnoxydulsalzen einen purpurfarbigen Niederschlag; in concentrirten Lösungen fällt der Niederschlag braun aus.

Ein Eisen- oder Zinkblech fällt das Zinn in grauen, krystallinischen Blättchen aus, welche unter dem Polirstahl die gewöhnliche Farbe und den Glanz des Zinns annehmen.

Kennzeichen der Zinnoxydlösungen.

608. Die folgenden Reactionen kommen den Lösungen

des Zweifach-Chlorzinns zu, der einzigen, dem Zinnoxyd entsprechenden Verbindung, deren Verhalten genau bekannt ist.

Die Lösungen des Zweifach-Chlorzinns reagiren immer stark sauer; sie zersetzen sich, wenn man nicht überschüssige Chlorwasserstoffsäure zusetzt, beim Kochen und scheiden a-Zinnoxydhydrat ab.

Kali und Natron geben einen in überschüssigem Alkali löslichen Niederschlag; beim Kochen scheidet die Lösung kein schwarzes Pulver ab, wie die Zinnoxydullösungen; Ammoniak fällt die Lösung gleichfalls, und der Niederschlag ist in einem Ueberschuss des Fällungsmittels etwas löslich; leichter löst sich derselbe aber, wenn man die Flüssigkeit abgiesst und den Niederschlag mit wässerigem Ammoniak übergiesst.

Kohlensaures Kali giebt unter Aufbrausen einen weissen Niederschlag, der sich in überschüssigem kohlensaurem Kali vollständig löst; in kohlensaurem Natron löst sich der Niederschlag nicht vollkommen auf.

Ferrocyankalium giebt einen weissen Niederschlag.

Schwefelwasserstoff bewirkt einen schmutzig gelben Niederschlag, der aber erst nach einiger Zeit zum Vorschein kommt; derselbe Niederschlag entsteht auf Zusatz von Schwefelammonium, löst sich aber in überschüssigem Schwefelammonium auf.

Chlorgold bewirkt in den Lösungen des Zinnoxyds keinen Niederschlag; auch die Lösung der Quecksilberoxydsalze wird von Zweifach-Chlorzinn nicht gefällt. Durch diese Reactionen sind die Lösungen des Zweifach-Chlorzinns leicht von denen des Einfach-Chlorzinns zu unterscheiden. Eisen und Zink scheiden metallisches Zinn aus.

Legirungen des Zinns.

Legirungen mit Blei.

609. Blei und Zinn lassen sich leicht in allen Verhältnissen legiren. Der Schmelzpunkt der Legirung schwankt, je nach dem Verhältniss der beiden Metalle, ansehnlich.

Das reine Blei		schmilzt bei	325° C.
Die Legirung	Pb_3Sn	„ „	289
„ „	Pb Sn	„ „	241
„ „	$Pb\ Sn_2$	„ „	196
„ „	$Pb\ Sn_3$	„ „	186
„ „	$Pb\ Sn_4$	„ „	189
„ „	$Pb\ Sn_5$	„ „	194
Das reine Zinn		„ „	228

Die am leichtesten schmelzbare Legirung entspricht also der Formel $Pb\,Sn_3$, sie schmilzt in einer bedeutend niedrigeren Temperatur, als jeder ihrer Bestandtheile. Diese Legirungen zersetzen sich beim Umschmelzen leicht (249.).

In den Zinngeschirren ist das Zinn mit 12 bis 18 Proc. Blei legirt, wodurch das Metall härter wird und sich leichter auf der Drehbank bearbeiten lässt.

Das starke Schnellloth besteht aus:

Blei 2 Thle.
Zinn 1 Thl.

Das gewöhnliche Loth für Weissblech enthält:

Blei 1 Thl.
Zinn 1 „

Legirungen mit Kupfer.

610. Kupfer und Zinn lassen sich in sehr verschiedenen Verhältnissen legiren, und geben hierdurch Veranlassung zu Metallgemischen, die durch ihre physikalischen Eigenschaften und ihr Aussehen sehr von einander abweichen. Durch Legirung mit Zinn erlangt das Kupfer eine grössere Härte. Die Waffen der Alten bestanden, bevor man den Stahl kennen lernte, aus Bronce, einem Gemisch von viel Kupfer und wenig Zinn.

Kupfer und Zinn vereinigen sich indessen schwierig, und ihre Verbindung ist niemals innig. Man braucht nur die Legirung allmälig und langsam bis zum Schmelzen zu erhitzen, um ein Ausschmelzen des Zinns zum grossen Theil zu bewirken. Auch beim langsamen Abkühlen der geschmolzenen Legirung findet eine solche Trennung statt, wodurch beim Giessen grosser Stücke eine bedeutende Schwierigkeit entsteht.

Man bezeichnet die Legirungen des Kupfers und Zinns mit verschiedenen Namen, je nach ihrer Zusammensetzung und ihrer Anwendung. Diese Namen sind Bronce, Kanonen-

metall, Glockenspeise, Spiegelmetall u. a. m. Alle diese Legirungen zeigen die bemerkenswerthe Eigenschaft, nach dem langsamen Erkalten hart, zuweilen spröde zu sein, während sie weich und dehnbar sind, wenn man sie im glühenden Zustande durch Eintauchen in kaltes Wasser rasch abkühlt. In dieser Hinsicht verhalten sich diese Legirungen daher umgekehrt wie der Stahl (519.).

Erhält man die Legirungen von Kupfer und Zinn längere Zeit bei Luftzutritt im Schmelzen, so oxydirt sich das Zinn rascher als das Kupfer, und man kann daher durch hinreichend langes Rösten das Kupfer rein daraus abscheiden.

Folgendes sind die hauptsächlichsten Legirungen von Kupfer und Zinn:

Das Kanonenmetall besitzt gewöhnlich folgende Zusammensetzung:

Kupfer	100	90,09
Zinn	11	9,91
	111	100,00.

Das Glockenmetall enthält:

Kupfer	78
Zinn	22
	100.

Das Metall der Cymbeln und Tam-Tams besteht aus:

Kupfer	80
Zinn	20
	100.

Das Spiegelmetall der Teleskope enthält:

Kupfer	67
Zinn	33
	100.

Die Bronce zu Medaillen hat nicht stets genau die nämliche Zusammensetzung; sie enthält gewöhnlich:

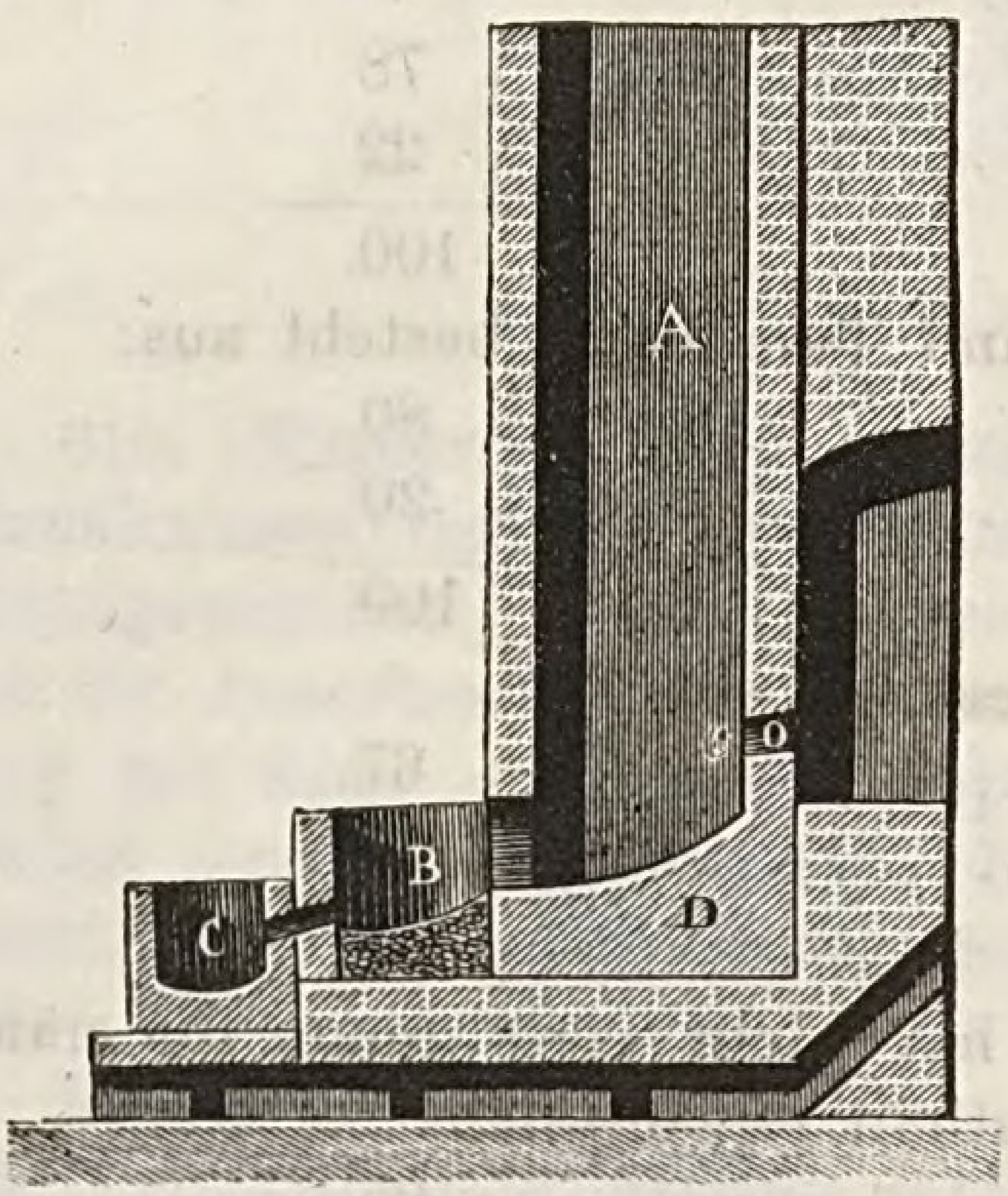
Kupfer	95
Zinn	5
Zink	einige Tausendstel.

Die zu Verzierungen verwendete Bronce enthält gewöhnlich mehr Zink. Die Bronce der neueren Statuen enthält bis zu 30 Proc. Zink und nur 3 oder 4 Proc. Zinn.

Metallurgie des Zinns.

611. Das einzige Zinnerz, aus welchem man das Zinn gewinnt, ist der Zinnstein (600.), welcher sich in Granit und granitischen Gesteinen in Gängen, oder auch in dem von der Zerstörung dieser Gebirge abstammenden Schuttland findet. Die Hauptlager kommen in Sachsen, Böhmen, England und Ostindien vor. Der zinnhaltige Sand wird zuerst auf mechanischem Wege gereinigt, indem man durch Waschen mit Wasser die leichteren Gesteine zu entfernen sucht. Das Erz wird hierauf in einen kleinen Schachtofen, der mit einem Gebläse gespeist wird, mit Kohlen in abwechselnden Schichten eingetragen. Man giebt dem Ofen gewöhnlich die in Fig. 151 dargestellte Form. Der Schacht *A* ist mit einem Vortiegel *B* versehen, von dessen tiefster Stelle ein Canal in den Kessel *C* (Stickheerd) führt. An der Seite des Schachtes befindet sich die Formöffnung *o* zum Einbringen des Gebläses.

Fig. 151.



Das Zinnoxyd wird durch die Kohle reducirt, und das metallische Zinn, sowie die Schlacke, sammeln sich im Vortiegel an; man nimmt die leicht erstarrende Schlacke oben ab, lässt das flüssige Zinn in den Stickheerd fliessen und giesst es daraus zu Blöcken aus.

Titan.

Aequivalent: Ti = 25,0.

612. Das Titan *) kommt in der Natur mit Sauerstoff verbunden in verschiedenen Mineralien vor. Der Rutil, Anatas und Brookit sind fast reine Titansäure, und das Titaneisen enthält wechselnde Mengen von Eisen, Titan und Sauerstoff. Ueberhaupt scheint das Eisen in der Natur häufig von Titan begleitet zu sein.

Man gewinnt das Titan in metallischem Zustand durch Glühen von Fluortitan-Kalium mit Kalium im Platintiegel und Auslaugen der erkalteten Masse mit Wasser als ein dunkelgraues schweres Pulver. Es muss dies in einem Strom von Wasserstoffgas geschehen, weil in Berührung mit Luft das Titan sich direct mit Stickstoff verbindet.

Es zersetzt das Wasser schon bei 100° C. und löst sich in Chlorwasserstoffsäure unter Entwickelung von Wasserstoff leicht auf. An der Luft verbrennt es unter Funkensprühen.

613. Man kennt nur eine Verbindung desselben mit Sauerstoff genauer, nämlich die Titansäure, $Ti\,O_2$, obwohl es wahrscheinlich auch ein Titanoxydul, $Ti\,O$, und ein Sesquioxyd, $Ti_2\,O_3$, giebt.

Die Titansäure ist trimorph. Als Rutil krystallisirt sie quadratisch, in der Form des Zinnsteins, und hat ein specif. Gewicht von 4,25. Der Anatas krystallisirt zwar auch in Formen des quadratischen Systems, die sich jedoch nicht auf die des Rutils zurückführen lassen; sein specif. Gewicht ist 3,9. Der Brookit endlich bildet rhombische Krystalle von 4,14 specif. Gewicht.

Man stellt die reine Titansäure am besten aus Rutil dar. Man schmilzt denselben feingepulvert mit dem dreifachen Gewicht kohlensauren Kali zusammen und behandelt die kalte Masse mit Wasser, wobei saures titansaures Kali hinterbleibt, das man in kalter Chlorwasserstoffsäure auflöst. Verdünnt man die Lösung mit Wasser und erhitzt sie zum Kochen, so schei-

*) Das Titan wurde 1791 von Gregor entdeckt; doch lehrte erst Klaproth seine chemischen Verhältnisse genauer kennen.

det sich die Titansäure ab, die man mit kochendem salmiakhaltigem Wasser auswäscht. Sie enthält gewöhnlich noch Eisen beigemengt, das man durch nochmaliges Lösen in concentrirter Chlorwasserstoffsäure, Verdünnen mit Wasser und Erhitzen zum Kochen entfernen kann. Die Titansäure scheidet sich hierbei als weisses Pulver ab, das bei jedesmaligem Glühen eine gelbe Farbe annimmt, aber nicht schmilzt. Die nicht geglühte Titansäure löst sich selbst in concentrirter Salzsäure nur schwierig auf, die geglühte dagegen gar nicht. Beide lassen sich aber in Lösung erhalten, wenn man sie mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, bis die Schwefelsäure zum Theil verdampft ist, und den Rückstand vorsichtig, unter Vermeidung von Erhitzung, mit kaltem Wasser vermischt. Versetzt man die so erhaltene klare Lösung mit Kalilauge, so scheidet sich Titansäurehydrat, $2 TiO_2 + HO$, in weissen Flocken ab, die selbst von verdünnter Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure leicht gelöst werden. Auch durch Schmelzen mit zweifach-schwefelsaurem Kali wird die in Säuren unlösliche Titansäure löslich gemacht, so dass sie sich auf Zusatz von kaltem Wasser löst; alle diese Lösungen scheiden aber beim Kochen die gelöste Titansäure ab.

Durch Alkalien oder kohlensaure Alkalien wird die Titansäure aus diesen Lösungen gefällt, ohne dass ein Ueberschuss von Alkali bemerkliche Mengen auflöst. Auch Schwefelammonium scheidet aus den sauren Lösungen die Titansäure völlig ab. Enthält die Lösung nicht flüchtige organische Stoffe, besonders Weinsäure, so scheiden Alkalien oder Schwefelammonium keinen Niederschlag ab. Da Eisensalze durch Schwefelammonium auch bei Gegenwart von Weinsäure gefällt werden, so kann man dies als ein Mittel anwenden, Titansäure von Eisen völlig zu befreien.

Durch Zusatz von metallischem Zink erleidet die saure Lösung der Titansäure eine auffallende Farbenveränderung. Unter Entwickelung von Wasserstoffgas färbt sie sich blau, bleibt aber anfangs klar, und erst nach einiger Zeit scheidet sich ein blauer Niederschlag ab. Derselbe ist wahrscheinlich Titansesquioxyd, $Ti_2 O_3$. Dasselbe Oxyd erhält man durch Glühen von Titansäure im Wasserstoffstrom als schwarzes Pulver.

Die Titansäure verbindet sich mit dem Kali beim Schmelzen mit Kalihydrat zu einer in Wasser löslichen stark alkalischen Verbindung. Beim Schmelzen mit kohlensaurem Kali

treibt sie 4 Aeq. Kohlensäure aus und die Verbindung erstarrt beim Erkalten zu einer gelben faserigen Masse. Durch Wasser wird sie zersetzt; indem wenig titansaures Kali mit überschüssigem Kali sich löst, bleibt saures titansaures Kali ungelöst zurück.

Behandelt man das titansaure Kali mit Fluorwasserstoff, so löst es sich beim Kochen auf und beim Erkalten krystallisirt Fluortitankalium. Durch Kochen der Lösung desselben mit Ammoniak fällt alle Titansäure nieder.

Das in der Natur vorkommende Titaneisen zeigt sehr wechselnde Zusammensetzung. Es krystallisirt in Formen des hexagonalen Systems, isomorph mit Eisenglanz. Titan, Eisen und Sauerstoff sind stets in solchem Verhältniss darin enthalten, dass man eine isomorphe Mischung von Fe_2O_3 und $FeO . TiO_2 = (FeTi)O_3$ darin annehmen kann. Ein kleiner Theil des Eisens ist zuweilen durch eine äquivalente Menge von Mangan oder Magnesium ersetzt, so dass man die allgemeine Formel des Titaneisens $nFe_2O_3 + m(RTi)O_3$ schreiben kann, worin R 1 Aeq. Metall (hauptsächlich Eisen, mit wenig Mangan und Magnesium) bezeichnet.

Auch manche Magneteisenerze enthalten Titan. Der monoklinometrisch krystallisirte Titanit (Sphen) enthält Kalk, Kieselsäure und Titansäure, in dem Aequivalent-Verhältniss $CaO . SiO_2 . TiO_2$.

In anderen isomorphen Mineralien (Yttrotitanit) ist ein Theil des Kalks durch andere Metalloxyde vertreten.

Verbindungen des Titans mit Chlor.

614. Genauer bekannt ist nur das Zweifach-Chlortitan (Titanchlorid), $TiCl_2$, welches beim Glühen einer Mischung von Titansäure und Kohle im Chlorstrom als wasserhelle schwere Flüssigkeit überdestillirt. Es kocht bei 135° C. und verbreitet an der Luft weisse saure Nebel. Seine Dampfdichte beträgt 6,836. Mit wenig Wasser bildet es ein krystallinisches Hydrat, das sich in mehr Wasser löst.

Das Zweifach-Chlortitan absorbirt Ammoniakgas unter star-

ker Wärmeentwickelung und verwandelt sich in ein braunrothes Pulver, $2\,NH_3 . Ti\,Cl_2$, welches an feuchter Luft weiss wird und zerfliesst.

Stickstofftitan.

615. Erhitzt man das braune Zweifach-Chlortitan-Ammoniak (am besten in einer Glasröhre, während trocknes Ammoniak durchgeleitet wird) zum Glühen, so hinterbleibt Stickstofftitan, $Ti_3\,N_2$, in kupferrothen, metallglänzenden Blättchen. Die Verwandtschaft des Titans zu Stickstoff ist so gross, dass metallisches Titan beim Erhitzen sich direct mit Stickstoffgas vereinigt.

Aehnlich gefärbte, in Formen des regulären Systems (Würfeln) krystallisirte metallglänzende Massen findet man zuweilen in Eisenhohöfen abgesetzt oder den Schlacken beigemengt. Man hat die Krystalle früher für metallisches Titan gehalten, während später ein Gehalt von Kohlenstoff (3,8 Proc.) und Stickstoff (18 Proc.) in ihnen entdeckt wurde. Man hält sie daher für eine Verbindung von Cyantitan und Stickstofftitan, $Ti\,C_2N + 3\,(Ti_3\,N)$. Die Krystalle bilden sich auch, wenn über ein glühendes Gemenge von Titansäure und Kohle Stickstoffgas geleitet wird. Säuren, selbst concentrirte Schwefelsäure oder Königswasser, lösen sie nicht auf; bei der Behandlung derselben mit Chlorgas entsteht Chlortitan und Chlorcyan.

Sie sind in starker Glühhitze etwas flüchtig.

Wismuth.

Aequivalent: Bi = 208.

616. Das käufliche Wismuth *) ist nie vollkommen rein, sondern enthält Arsen, Eisen, Nickel und andere Metalle beigemengt; diese Metalle sind leichter oxydirbar als das Wismuth, und man kann sie daher entfernen, wenn man das gepulverte Wismuth mit $^1/_{10}$ seines Gewichtes Salpeter in einem Tiegel langsam erhitzt, bis der Salpeter sich zersetzt. Die fremden Metalle, sowie auch ein Theil des Wismuths, oxydiren sich hierbei und verbinden sich mit dem Kali, das übrige Wismuth bildet auf dem Boden des Tiegels eine geschmolzene Masse (Regulus).

Von Arsen wird das Wismuth leichter durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron und wenig Schwefel befreit, wobei Schwefelarsen-Schwefelnatrium in die Schlacke geht. Auch durch Schmelzen mit Salpeter wird das Wismuth von Arsen befreit.

Zur Darstellung von chemisch reinem Wismuth schmilzt man in einem Thontiegel ein Gemenge von basisch salpetersaurem Wismuthoxyd und schwarzem Fluss.

Das Wismuth ist grauweiss, zeigt aber gleichzeitig eine entschieden röthliche Färbung, wie leicht bei der Vergleichung des Wismuths und eines anderen grauweissen Metalls, wie Zink oder Antimon, erkannt wird. Sein specif. Gewicht ist 9,9. Es besitzt einen grossblätterig krystallinischen Bruch, ist ziemlich spröde und lässt sich sehr leicht durch Schmelzen krystallisirt erhalten. Will man grössere Krystalle darstellen, so schmilzt man in einem Thontiegel einige Pfunde käufliches Wismuth, reinigt dieses mit Salpeter, und lässt die geschmolzene Masse langsam erkalten, indem man den Tiegel auf ein erhitztes Sandbad stellt und mit einem Eisenblech zudeckt, auf welches man einige glühende Kohlen legt. Nach einiger Zeit durchstösst man mit einer glühenden Kohle die obere erstarrte Schicht

*) Schon im 15. Jahrhundert erwähnt Basilius Valentinus des Wismuths als eigenthümliches Metall; doch lehrte es Pott 1739 erst genauer kennen.

und giesst das im Innern enthaltene flüssige Metall aus. Die obere Kruste nimmt man sorgfältig ab, und erhält im Innern eine Druse von prachtvollen, häufig zolllangen Krystallen, die Rhomboëder, meistens in treppenförmigen Gruppirungen, sind. Sie sind gewöhnlich in schönen Farben irisirend, was von der dünnen Oxydschicht herrührt, womit die Oberfläche des Metalls in dem Momente sich überzieht, in welchem die Luft beim Ausgiessen mit dem noch heissen Metall in Berührung kommt. Die dünne Oxydschicht giebt zu dem schönen Farbenspiel Veranlassung, wie alle dünnen Blättchen, z. B. die Seifenblasen.

Das Wismuth schmilzt bei 264° C., beim Erstarren dehnt es sich stark aus. In der Weissglühhitze ist es flüchtig, lässt sich aber nur schwer destilliren.

An trockner Luft verändert sich das Wismuth nicht; in Berührung mit feuchter Luft überzieht es sich allmälig mit einer sehr dünnen Oxydschicht. Beim Erhitzen an der Luft verbrennt es mit bläulicher Flamme und verbreitet dabei einen gelben Rauch. Das Wismuth zersetzt das Wasser erst in sehr hoher Temperatur, in der Kälte selbst nicht bei Gegenwart starker Säuren. Concentrirte Chlorwasserstoffsäure greift es nicht an, und Schwefelsäure nur, wenn sie concentrirt und heiss ist; es entwickelt sich hierbei schweflige Säure. Salpetersäure greift das Wismuth lebhaft an und löst es ganz auf.

Verbindungen des Wismuths mit Sauerstoff.

617. Das Wismuth bildet drei Oxydationsstufen:

1. Das Wismuthoxydul, BiO_2;
2. das Wismuthoxyd, BiO_3;
3. die Wismuthsäure, BiO_5.

Man kennt noch ein nach der Formel BiO_4 zusammengesetztes Oxyd des Wismuths, welches aber richtiger als eine Verbindung der vorigen betrachtet und daher mit $BiO_3 . BiO_5$ bezeichnet wird.

Wismuthoxydul: BiO_2.

618. Giesst man die vermischten Lösungen von Dreifach-Chlorwismuth und Einfach-Chlorzinn in verdünnte Kalilauge, so

scheidet sich ein schwarzgrauer etwas krystallinischer Niederschlag ab, dessen Zusammensetzung der Formel $Bi\,O_2$ entspricht. Das Wismuthoxydul verwandelt sich durch Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft leicht in Oxyd. Stärkere Säuren zersetzen es in metallisches Wismuth und Wismuthoxyd, welch' letzteres sich in der Säure löst. Bei der Bildung des Wismuthoxyduls wird dem Wismuthoxyd durch das Zinnoxydul $1/3$ seines Sauerstoffs entzogen:

$$Bi\,O_3 + Sn\,O = Bi\,O_2 + Sn\,O_2.$$

Man kennt bis jetzt nur Verbindungen des Wismuthoxyduls mit schwächeren Säuren, z. B. Weinsäure.

Wismuthoxyd: $Bi\,O_3$.

619. Bei dem Erhitzen an der Luft überzieht sich das Metall mit einer Haut von Wismuthoxyd; am besten stellt man dasselbe aber durch Glühen von basisch salpetersaurem Wismuthoxyd dar. Es ist ein hellgelbes Pulver, schmilzt in der Rothglühhitze und erstarrt beim Erkalten wieder zu einer krystallinischen Masse. Thontiegel werden von dem schmelzenden Wismuthoxyd stark angegriffen, selbst durchlöchert; das in Thontiegeln geschmolzene Oxyd erstarrt zu einem dunkelgelben Glas. Es ist nicht flüchtig; sein specif. Gewicht beträgt 8,45.

In Verbindung mit Wasser bildet das Wismuthoxyd, wie es durch Zersetzung des basisch salpetersauren Wismuthoxyds mittelst Kali oder Ammoniak erhalten wird, ein weisses Pulver. Beim Kochen mit Kalilauge verliert das Wismuthoxydhydrat sein Wasser und verwandelt sich in ein gelbes krystallinisches Pulver von wasserfreiem Wismuthoxyd.

Wismuthsäure: $Bi\,O_5$.

620. Beim Einleiten von Chlorgas in Kalilauge, in welcher feinzertheiltes Wismuthoxyd suspendirt ist, oder beim Schmelzen von Wismuthoxyd mit Natronhydrat unter Luftzutritt, nimmt das Wismuthoxyd noch mehr Sauerstoff auf und verwandelt sich in Wismuthsäure, welche mit Wismuthoxyd und Alkali eine unlösliche Verbindung eingeht. Behandelt man, nachdem durch Auskochen mit Wasser das überschüssige Alkali entfernt ist, den Rückstand mit verdünnter Salpetersäure in der Kälte, um Kali und Wismuthoxyd zu entfernen, so behält man reine Wismuthsäure zurück. Die Wismuthsäure ist ein rothes, schweres Pulver; sie giebt leicht, schon bei der

Siedehitze des Quecksilbers, einen Theil ihres Sauerstoffs ab, und verwandelt sich in gelbes Wismuthoxyd, $Bi\,O_3$. Concentrirte Säuren verwandeln sie schon in der Kälte unter Entwickelung von Sauerstoff in Wismuthoxyd, welches sich mit der angewendeten Säure vereinigt.

Wismuthoxydsalze.

621. Das Wismuthoxyd ist eine schwache Basis, welche mit verschiedenen Säuren krystallisirbare Salze bildet. Durch Wasser werden diese Salze zersetzt; es scheidet sich Wismuthoxyd mit einem Theile der vorhandenen Säure ab, und der grösste Theil der Säure bleibt nebst wenig Wismuthoxyd in der Flüssigkeit gelöst.

Salpetersaures Wismuthoxyd.

622. Das salpetersaure Wismuthoxyd, das wichtigste aller Wismuthsalze, stellt man durch Auflösen von metallischem Wismuth in Salpetersäure dar. Beim Abdampfen scheiden sich aus der Lösung grosse farblose Krystalle aus, welche nach der Formel $Bi\,O_3 \,.\, 3\,N\,O_5 + 9\,H\,O$ zusammengesetzt sind. Die Krystalle lösen sich in wenig Wasser, besonders auf Zusatz weniger Tropfen Salpetersäure, ohne Zersetzung auf, aber beim Vermischen mit einer grösseren Wassermenge tritt eine Zersetzung ein; es scheidet sich basisch salpetersaures Wismuthoxyd (*Magisterium Bismuthi*), $Bi\,O_3 \,.\, N\,O_5 + 2\,H\,O$, in zarten, seideglänzenden Schuppen ab. Dieses Salz wird als Heilmittel und unter dem Namen Wismuthweiss als weisse Schminke angewendet, welche indessen an schwefelwasserstoffhaltiger Luft schwarz wird.

Verbindungen des Wismuths mit Chlor.

623. Gepulvertes Wismuth verbrennt in trocknem Chlorgas mit blassblauem Licht zu Dreifach-Chlorwismuth, $BiCl_3$. Erhitzt man Wismuth in einer tubulirten Retorte, und leitet einen Strom getrockneten Chlorgases durch dieselbe, so destillirt Chlorwismuth über und verdichtet sich zu einer weissen, körnigen Masse, die beim Erwärmen leicht zu einer ölartigen Flüssigkeit schmilzt. Das Chlorwismuth kann man auch durch Destillation von 1 Thl. Wismuth mit 2 Thln. Einfach-Chlorquecksilber darstellen. Es zieht leicht Feuchtigkeit aus der Luft an, und verwandelt sich in eine wasserhaltige, krystallisirende Verbindung. Dieselbe Verbindung kann man durch Auflösen von Wismuth in Königswasser uud Abdampfen der Lösung erhalten. In chlorwasserstoffhaltigem Wasser löst sich das Chlorwismuth vollständig auf, aber durch reines Wasser erleidet es Zersetzung; es scheidet sich Wismuthoxyd-Chlorwismuth (Wismuthoxychlorid), $BiCl_3 . 2BiO_3$, als weisser Niederschlag ab, und die Flüssigkeit enthält viel Chlorwasserstoffsäure uud wenig Chlorwismuth gelöst. Diese weisse und krystallinische Verbindung schmilzt in der Glühhitze ohne Zersetzung.

Eine dem Wismuthoxydul entsprechende Chlorverbindung, Zweifach-Chlorwismuth, $BiCl_2$, erhält man durch Erhitzen eines Gemenges von Wismuth und Halb-Chlorquecksilber auf 250° C. als eine über flüssigem Quecksilber schwimmende schwarze geflossene Masse. Einfacher ist es, Wismuth und Dreifach-Chlorwismuth zusammen zu schmelzen. Durch Kali wird daraus Wismuthoxydul abgeschieden.

Schwefelwismuth.

624. Das Dreifach-Schwefelwismuth, BiS_3, findet sich in der Natur als Wismuthglanz in metallglänzenden,

rhombischen Krystallen; es lässt sich auch künstlich durch Schmelzen von Schwefel mit Wismuth krystallisirt darstellen.

Auf nassem Wege erhält man auch Zweifach-Schwefelwismuth, BiS_2, nämlich durch Zersetzung von Wismuthoxydul mit Schwefelwasserstoff.

Legirungen des Wismuths.

625. Das Wismuth geht mit Blei und Zinn sehr leicht schmelzbare Verbindungen ein, welche man zum Abgiessen von Formen, zu Clichés u. s. w. benutzt. Die Legirung aus 1 Thl. Blei, 1 Thl. Zinn und 2 Thln. Wismuth schmilzt bei $93{,}75^0$ C., die aus 5 Thln. Blei, 3 Thln. Zinn und 8 Thln. Wismuth bei 98^0 C., beide werden also in kochendem Wasser flüssig. Durch Verminderung der Menge des Wismuths erhält man zwischen 100^0 und 200^0 C. schmelzende Legirungen; man hat solche Legirungen zur Verfertigung runder, in bestimmter Hitze schmelzender Platten angewendet und damit eine kleine Oeffnung an den Dampfkesseln der Hochdruckmaschinen verschlossen. Diese Platten waren so zusammengesetzt, dass sie bei der Temperatur schmolzen, welche der Dampf ohne Gefahr nicht übersteigen durfte; wenn daher die übrigen Sicherheitsventile aus irgend einem Grunde ihren Dienst versagten, so dass der Dampf zu heiss und daher so gespannt wurde, dass der Kessel zu springen Gefahr lief, so schmolzen die Scheiben der Legirung und machten dem Dampf einen Ausweg. Man hat indessen bald eingesehen, dass dieses Sicherheitsventil sich nicht zweckmässig anwenden liess, weil die, längere Zeit nahezu auf den Schmelzpunkt erwärmte, Legirung eine Umsetzung erfährt und sich dabei in eine leichter schmelzbare und eine viel schwerer schmelzbare Legirung theilt. Man war deshalb genöthigt, auf diese Art von Sicherheitsventilen zu verzichten.

Kennzeichen der Wismuthoxydverbindungen.

626. Wir haben gesehen, dass die in Wasser löslichen Wismuthsalze auf Zusatz einer grösseren Wassermenge sich unter Abscheidung basischer Wismuthsalze zersetzen. Ein Kennzeichen der Wismuthsalze besteht also darin, dass ihre Lösungen durch Verdünnen mit Wasser getrübt werden.

Kaustische und kohlensaure Alkalien geben weisse, in überschüssigem Alkali unlösliche Niederschläge.

Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium geben einen schwarzen Niederschlag von Schwefelwismuth, der in überschüssigem Schwefelammonium unlöslich ist.

Eisen, Zink und Kupfer schlagen das Wismuth als schwarzes Pulver nieder, welches auf Kohle in der Reductionsflamme des Löthrohrs leicht zu einem Metallkorn schmilzt und dabei die Kohle mit einem citronengelben Beschlag überzieht.

Metallurgie des Wismuths.

627. Das Wismuth kommt in der Natur gediegen, selten auch in Verbindung mit Sauerstoff, Schwefel u. s. w. vor, und wird vorzugsweise in Sachsen gewonnen.

Fig. 152.

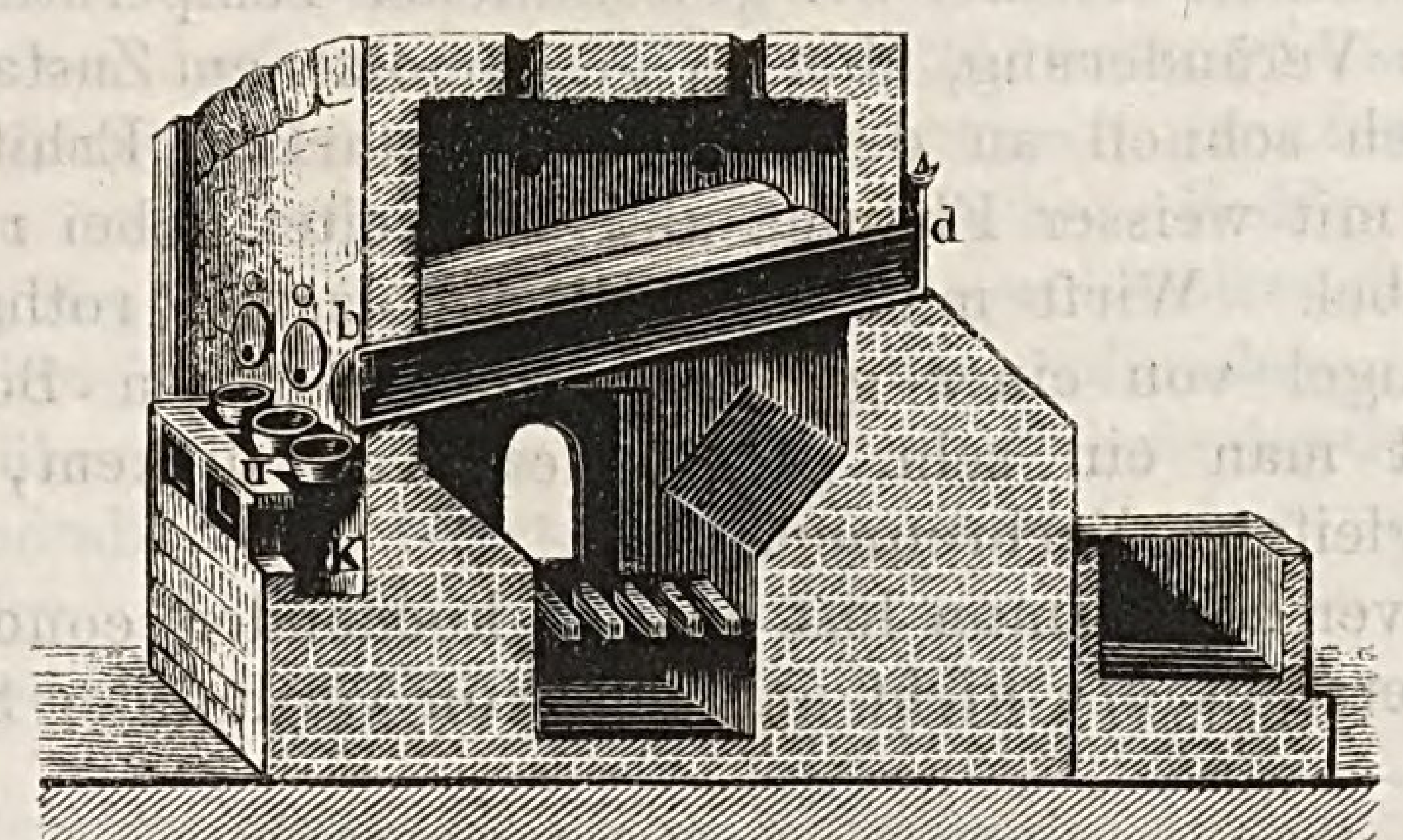


Fig. 152 stellt die hierbei angewendeten Saigeröfen dar.

Man erhitzt die Wismutherze in gusseisernen, schrägliegenden Röhren *b d*; das Erz wird durch die Oeffnung *d* eingebracht, die man hierauf verschliesst. Das andere Ende ist durch eine Scheibe geschlossen, worin eine Oeffnung sich befindet, durch welche das geschmolzene Metall in die thönernen Gefässe *u* fliesst.

Antimon.

Aequivalent: $Sb = 120{,}3$.

628. Das käufliche Antimon*) ist selten ganz rein, sondern es enthält gewöhnlich Eisen, Blei, Arsen und Schwefel in kleiner Menge. Man reinigt es in den Laboratorien durch Schmelzen mit $^1/_{10}$ seines Gewichts Salpeter in einem Tiegel. Das Antimon wird hierbei als kleinblätteriger Metallkuchen erhalten. Die Feinheit des Korns ist ein Zeichen der Reinheit des Antimons.

Das Antimon ist silberweiss, etwas bläulich und stark glänzend. Sein specif. Gewicht ist etwa 6,7. Es schmilzt gegen 450^0 C. In der Weissglühhitze verdampft es merklich, und man kann es hierbei in einem Strom von Wasserstoffgas sublimiren. Das Antimon lässt sich leicht durch Schmelzung in Rhomboëdern krystallisirt erhalten, und alle geschmolzenen Metallkuchen des Antimons zeigen krystallinisch blätterigen Bruch. Es ist sehr spröde und lässt sich leicht im Mörser fein pulvern.

Das Antimon erleidet bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft keine Veränderung, aber in geschmolzenem Zustande oxydirt es sich schnell an der Luft. Bei starkem Erhitzen verbrennt es mit weisser Flamme und verbreitet dabei reichliche weisse Nebel. Wirft man eine geschmolzene, rothglühende Antimonkugel von einer gewissen Höhe auf den Boden, so beobachtet man ein sehr glänzendes, von dickem, weissem Rauch begleitetes Verbrennen.

Gepulvertes Antimon löst sich in kochender, concentrirter Chlorwasserstoffsäure nicht auf, und von verdünnter Schwefel-

*) Die Antimonerze waren schon den Alten bekannt, aber Basilius Valentinus stellte zuerst das metallische Antimon dar.

säure wird es auch beim Kochen nicht verändert. Nur von concentrirter Schwefelsäure wird es in der Hitze unter Entwickelung von schwefliger Säure angegriffen. Salpetersäure wirkt, selbst in verdünntem Zustande, lebhaft auf Antimon ein und verwandelt es in ein weisses, unlösliches Pulver. Vom Königswasser wird das Antimon leicht gelöst.

Verbindungen des Antimons mit Sauerstoff.

629. Es giebt zwei bestimmte Oxydationsstufen des Antimons, in welchen die mit derselben Menge von Antimon verbundenen Sauerstoffmengen sich wie 3 : 5 verhalten. Der sauerstoffreicheren Verbindung giebt man die Formel $Sb\,O_5$, und da sie die Eigenschaften einer Säure besitzt, nennt man sie Antimonsäure. Die sauerstoffärmere Verbindung muss hiernach die Formel $Sb\,O_3$ erhalten, sie hat den Charakter einer schwachen Basis und man nennt sie Antimonoxyd.

Einige Chemiker nehmen noch eine dazwischen liegende Oxydationsstufe des Antimons, $Sb\,O_4$, an, und geben dieser den Namen antimonige Säure; aber man betrachtet sie richtiger als eine Verbindung von Antimonoxyd mit Antimonsäure, $Sb\,O_3 \,.\, Sb\,O_5 = 2\,(Sb\,O_4)$.

Antimonoxyd*): $Sb\,O_3$.

630. Das Antimonoxyd bildet sich beim Erhitzen des Antimons bei Luftzutritt. Um das Antimonoxyd auf trocknem Wege darzustellen, erhitzt man Antimon in einem schiefstehenden, lose bedeckten Tiegel zwischen Kohlen, wobei die Wände des Tiegels, wenig über dem geschmolzenen Metall, sich mit zahlreichen, sehr glänzenden Krystallnadeln (Antimonblumen) überziehen. Die Krystalle sind grösstentheils Prismen des rhombischen Krystallsystems, theils aber auch reguläre Octaëder. Das Antimonoxyd ist also dimorph, und mit der arsenigen Säure isomorph. Am besten stellt man reines Anti-

*) Einige Chemiker nennen diese Verbindung antimonige Säure.

monoxyd durch allmäligen Zusatz von Dreifach-Chlorantimon zu einer kochenden Lösung von kohlensaurem Natron dar. Das Antimonoxyd scheidet sich hierbei in kleinen Krystallen ab.

Das Antimonoxyd ist graulich weiss; es schmilzt in der Rothglühhitze und sublimirt in höherer Temperatur. Erhitzt man es bei Luftzutritt, so nimmt es leicht Sauerstoff auf und verwandelt sich in antimonsaures Antimonoxyd ($Sb\,O_4$), welches nicht flüchtig ist. Durch Erhitzen für sich erleidet es keine Zersetzung, aber durch Wasserstoffgas oder Kohle wird es leicht reducirt.

Das in der Kälte aus Dreifach-Chlorantimon durch kohlensaures Natron gefällte Antimonoxyd enthält Wasser gebunden; seine Formel ist $Sb\,O_3 + H\,O$. Es löst sich leicht in alkalischen Flüssigkeiten auf und bildet wahre Salze, in welchen das Antimonoxyd die Rolle einer Säure spielt.

Antimonsäure: $Sb\,O_5$.

631. Man erhält Antimonsäure durch Behandlung von Antimon mit Salpetersäure, oder besser mit Königswasser, welches überschüssige Salpetersäure enthält. Hierbei entsteht ein weisses unlösliches Pulver, Antimonsäurehydrat, $Sb\,O_5 + H\,O$, welches schon bei wenig erhöhter Temperatur Wasser verliert und sich in wasserfreie Antimonsäure verwandelt. In Chlorwasserstoffsäure löst es sich, besonders beim Kochen, jedoch immer schwierig auf.

Die wasserfreie Antimonsäure ist ein blass citronengelbes, beim Erhitzen sich dunkler färbendes Pulver, welches in der Rothglühhitze Sauerstoff verliert und sich in antimonsaures Antimonoxyd verwandelt.

Das neutrale antimonsaure Kali stellt man durch Schmelzen von 1 Thl. Antimon mit 4 Thln. Salpeter dar. Die geschmolzene Masse wird zuerst mit lauwarmem Wasser ausgelaugt, um das überschüssige Kali zu entfernen, und der Rückstand mehrere Stunden lang mit Wasser gekocht, wobei das antimonsaure Kali sich allmälig löst und beim Verdampfen der Flüssigkeit als gummiartige, unkrystallisirbare Masse von der Formel $\dot{K}O\,.\,Sb\,O_5$ hinterbleibt.

Durch Salpetersäure wird die Antimonsäure als Hydrat abgeschieden. Sie löst sich beim Kochen mit concentrirter Kalilauge auf.

Wird Antimonsäurehydrat oder neutrales antimonsaures Kali in einem Silbertiegel mit überschüssigem Kalihydrat er-

hitzt, so erleidet es eine eigenthümliche Veränderung; die Antimonsäure erlangt, ohne ihre Zusammensetzung zu ändern, andere Eigenschaften, sie geht in eine neue Säure, welche man Metantimonsäure genannt hat, über. Wird nämlich die mit Kalihydrat geschmolzene Masse in wenig Wasser gelöst, so scheiden sich beim Verdunsten prismatische Krystalle von metantimonsaurem Kali, $2KO . SbO_5$, aus, welche in wenig kaltem Wasser unverändert löslich sind, durch mehr Wasser aber unter Abscheidung von saurem metantimonsaurem Kali, $KO . SbO_5 + 7HO$, zersetzt werden. Die Metantimonsäure kann aus dem metantimonsauren Kali durch stärkere Säuren abgeschieden werden. Dieselbe Säure erhält man auch durch Zersetzung des Fünffach - Chlorantimons mit Wasser als Hydrat, $SbO_5 + 4HO$. Sie löst sich leicht in Chlorwasserstoffsäure und wird auch von Ammoniak nach längerer Zeit gelöst. Allmälig verwandelt sie sich in Antimonsäure. Der auffallendste Unterschied der Metantimonsäure von der Antimonsäure besteht darin, dass die Lösungen der ersteren Säure mit Natronsalzen einen unlöslichen Niederschlag geben, die der zweiten aber nicht. Man hat daher das metantimonsaure Kali als Reagens auf Natronsalze angewendet, doch muss es zu diesem Zweck immer frisch bereitet sein, da es in Lösungen wenigstens, bald in antimonsaures Kali übergeht, und somit die Eigenschaft, Natronsalze zu fällen, verliert.

Antimonsaures Antimonoxyd (antimonige Säure): $SbO_3 . SbO_5$.

632. Beim Erhitzen der Antimonsäure geht Sauerstoff weg und es bleibt ein weisses Pulver, dessen Formel in einfachster Form SbO_4 geschrieben werden kann. Dasselbe entsteht auch unter Aufnahme von Sauerstoff beim Erhitzen von Antimonoxyd an der Luft.

Antimonoxydsalze.

633. Das Antimonoxyd, SbO_3, ist eine schwache Basis, welche indessen mit einigen Säuren bestimmte Salze bildet.

Bei der Behandlung von Antimonoxyd mit rauchender Salpetersäure in der Kälte verwandelt sich dasselbe in krystallinische Blättchen, welche nach der Formel $2 SbO_3 . NO_5$ zusammengesetzt sind; sie werden von Wasser zersetzt und in Antimonoxydhydrat verwandelt. Eine Verbindung mit Weinsäure und Kali werden wir später (860.) beschreiben.

Antimonwasserstoffgas: SbH_3.

634. Löst man eine Legirung von Antimon und Zink in verdünnter Schwefelsäure auf, so entwickelt sich ein eigenthümlich riechendes, farbloses Gas, Antimonwasserstoffgas genannt. Dasselbe Gas erhält man, gemengt mit Wasserstoff, stets, wenn man Zink mit einer verdünnten Säure behandelt, welche Antimonoxyd gelöst enthält. Leitet man es durch eine Glasröhre, die man an einer Stelle zum Glühen erhitzt, so wird es zersetzt, und das Glas überzieht sich mit metallischem Antimon. Beim Verbrennen an der Luft verbreitet es weisse Nebel und überzieht kalte Gegenstände, z. B. Porcellan, die man in die Flamme hält, mit schwarzen Flecken. Dieses Verfahren stimmt ganz mit dem des Arsenwasserstoffs überein; die Arsenflecken lösen sich aber in unterchlorigsaurem Kali leicht auf, während die Antimonflecken dabei unverändert bleiben, so dass man hierdurch beide leicht unterscheiden kann.

Leitet man das Antimonwasserstoffgas in eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, so scheidet sich ein schwarzes Pulver von Antimonsilber, $Ag_3 Sb$, ab; Arsenwasserstoff wird unter gleichen Umständen in lösliche arsenige Säure verwandelt, während Silber niederfällt.

Verbindungen des Antimons mit Schwefel.

635. Man kennt zwei Verbindungen des Antimons mit Schwefel; die erste, das Dreifach-Schwefelantimon, SbS_3, entspricht dem Antimonoxyd; die zweite Verbindung, das Fünffach-Schwefelantimon, SbS_5, entspricht der Antimonsäure.

Das Dreifach-Schwefelantimon kommt in der Natur auf Gängen und Lagern im Schiefergebirge, Gneiss u. s. w. in rhombischen Krystallen vor. Die Mineralogen nennen es Antimonglanz oder Grauspiessglanzerz. Es ist dunkelgrau, von entschiedenem Metallglanz, schmilzt leicht in der Rothglühhitze und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. In der Weissglühhitze verdampft es allmälig. Man kann diese Verbindung durch Zusammenschmelzen von Schwefel und Antimon darstellen, muss aber die Masse mehrmals, unter jedesmaligem Zusatz von Schwefel, umschmelzen. Wird es nach dem Schmelzen rasch abgekühlt, so erstarrt es zu einer amorphen rothen Masse.

Das Schwefelantimon lässt sich an der Luft leicht rösten und es entsteht hierbei keine Schwefelsäure, sondern nur schweflige Säure und Antimonoxyd, welches letztere, besonders bei hoher Temperatur, mit einem unzersetzten Antheil Schwefelantimon in Verbindung tritt. Die Verbindungen des Schwefelantimons mit Antimonoxyd sind schmelzbar, und erstarren beim Erkalten zu braunen, glasartigen Massen, welche je nach der Zusammensetzung die Namen: Spiessglanzglas, Spiessglanzsafran (*Crocus*) oder Rothspiessglanzerz führen.

Concentrirte Chlorwasserstoffsäure löst das Schwefelantimon leicht unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff auf; man wendet dieses Verhalten zur Darstellung von reinem Schwefelwasserstoffgas in den Laboratorien an (110.).

Das Schwefelantimon lässt sich auch auf nassem Wege darstellen, indem man einen Strom von Schwefelwasserstoffgas durch eine mit Chlorwasserstoffsäure angesäuerte Lösung von Dreifach-Chlorantimon leitet. Der orangegelbe Niederschlag enthält Wasser gebunden. Das Dreifach-Schwefelantimon löst sich in Schwefelalkalimetallen leicht auf und geht mit ihnen Verbindungen ein, worin das Schwefelantimon die Rolle einer

Sulfosäure spielt. Säuren fällen aus diesen Lösungen wieder wasserhaltiges Dreifach-Schwefelantimon. Dasselbe verliert in der Wärme leicht sein Wasser und verwandelt sich in graues, wasserfreies Schwefelantimon.

Durch Erhitzen einer Mischung der Lösungen von Dreifach-Chlorantimon und unterschwefligsaurem Natron erhält man einen schön roth gefärbten Niederschlag von Dreifach-Schwefelantimon, der unter dem Namen Antimonzinnober in der Malerei angewendet wird.

Kocht man Schwefelantimon mit überschüssiger Kalilauge, so löst es sich völlig auf; die Lösung enthält ein Sauerstoffsalz (Antimonoxyd-Kali) und ein Sulfosalz (Schwefelantimon-Schwefelkalium): $2\,SbS_3 + 6\,KO = 3\,KS\,.\,SbS_3 + 3\,KO\,.\,SbO_3$. Ist aber weniger Kali vorhanden, so bleibt ein körnig krystallinischer gelber Rückstand (*Crocus antimonii*), welcher Antimonoxyd-Kali und Antimonoxyd-Schwefelantimon enthält. Die Bildung letzterer Verbindung kann nach folgender Gleichung geschehen: $3\,SbS_3 + 3\,KO = 3\,KS\,.\,SbS_3 + SbO_3\,.\,SbS_3$. Das Antimonoxyd-Kali, dessen Entstehung nach der ersten Gleichung erfolgt, bleibt zum Theil ungelöst, weil das zu seiner vollständigen Lösung erforderliche überschüssige Kali fehlt. Dieselben Zersetzungen finden auch beim Schmelzen von Schwefelantimon mit kohlensaurem Kali statt, wobei Kohlensäure ausgetrieben wird. Versetzt man die durch überschüssiges Kali erhaltene vollständige Auflösung mit einer Säure, so scheidet sich bloss Schwefelantimon ab, ohne dass Schwefelwasserstoff entweicht:

$$3\,KS\,.\,SbS_3 + 3\,KO\,.\,SbO_3 + 6\,HCl = 6\,KCl + 2\,SbS_3 + 6\,HO.$$

Auch beim Kochen von Schwefelantimon mit kohlensaurem Natron findet ein ähnlicher Vorgang statt, wobei gleichzeitig anderthalbfach-kohlensaures Natron entsteht. Beim Erkalten scheidet die Lösung einen Theil des gelösten Schwefelantimons ab, indem die Zersetzung wieder rückgängig wird; ein Theil des gelösten Antimonoxyd-Kalis, welches nur schwer löslich ist, fällt gleichfalls nieder und mengt sich dem gefällten Schwefelantimon in kleinen Krystallen mechanisch bei. Dieses Gemenge wird unter dem Namen Kermes in den Apotheken bereitet. Der Kermes lässt sich sowohl auf trocknem, als auch auf nassem Wege darstellen.

Um ihn auf trocknem Wege zu bereiten, schmilzt man in

einem hessischen Tiegel 5 Thle. natürliches Schwefelantimon mit 3 Thln. trocknem kohlensaurem Natron zusammen, pulvert die geschmolzen gewesene Masse und kocht sie mit viel Wasser aus. Filtrirt man die Flüssigkeit schnell ab, so läuft eine farblose Lösung durch das Filter, welche beim Erkalten einen reichlichen, flockigen, braunen Niederschlag absetzt. Dies ist der Kermes, der schnell ausgewaschen und bei niedriger Temperatur getrocknet werden muss.

Auf nassem Wege wird er durch Kochen von 1 Thl. feingepulvertem Schwefelantimon mit 20 bis 25 Thln. trocknem kohlensaurem Natron und 250 Thln. Wasser dargestellt. Die fast farblose Lösung lässt beim Erkalten Kermes fallen.

636. Man stellt das Fünffach-Schwefelantimon, $Sb\,S_5$, durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in eine mit Chlorwasserstoffsäure versetzte Lösung von Fünffach-Chlorantimon dar. Der gelbe Niederschlag löst sich leicht in Kali oder Schwefelalkalimetallen auf.

Kocht man natürliches Schwefelantimon mit Natronlauge (oder kohlensaurem Natron und Kalkhydrat) und Schwefel, so löst es sich leicht auf, und die Lösung scheidet beim Erkalten blassgelbe, fast farblose regelmässige Tetraëder ab, welche eine Verbindung von Fünffach-Schwefelantimon mit Einfach-Schwefelnatrium und Wasser sind; sie besitzen die Formel $3\,Na\,S\,.\,Sb\,S_5 + 18\,HO$. Dieses Fünffach-Schwefelantimon-Natrium löst sich leicht in Wasser auf, und auf Zusatz einer Säure schlägt sich das Fünffach-Schwefelantimon als gelbrothes Pulver nieder. Man nennt das auf diese Weise dargestellte Schwefelantimon Goldschwefel.

Beim starken Erhitzen des geschmolzenen Dreifach-Schwefelantimon-Natriums verwandelt es sich unter Abscheidung von metallischem Antimon in Fünffach-Schwefelantimon-Natrium:

$$5\,(3\,Na\,S\,.\,Sb\,S_3) = 3\,(3\,Na\,S\,.\,Sb\,S_5) + 2\,Sb + 6\,Na\,S.$$

In ähnlicher Weise, wie mit Schwefelnatrium, vereinigt sich das Fünffach-Schwefelantimon mit den anderen löslichen Sulfobasen zu krystallisirbaren Sulfosalzen.

Verbindungen des Antimons mit Chlor.

637. Das Antimon bildet mit dem Chlor zwei Verbindungen; das Dreifach-Chlorantimon, $Sb\,Cl_3$, entspricht dem Antimonoxyd, und das Fünffach-Chlorantimon, $Sb\,Cl_5$, entspricht der Antimonsäure.

Das Dreifach-Chlorantimon (Antimonchlorür), $Sb\,Cl_3$, wird erhalten, wenn man durch eine mit überschüssigem Antimon gefüllte Glasröhre einen Strom von Chlorgas leitet. Wäre dagegen ein Ueberschuss von Chlor vorhanden, so würde sich Fünffach-Chlorantimon bilden. Man kann das Dreifach-Chlorantimon auch durch Destillation einer innigen Mischung von 1 Thl. Antimon mit 2 Thln. Einfach-Chlorquecksilber erhalten. Das zweckmässigste Verfahren, um Dreifach-Chlorantimon darzustellen, besteht aber darin, dass man das natürliche Schwefelantimon in Chlorwasserstoffsäure löst und die überschüssige Säure durch Abdampfen entfernt. In den Laboratorien verwendet man hierzu den Rückstand von der Bereitung des reinen Schwefelwasserstoffs (110.). Hat man die überschüssige Chlorwasserstoffsäure und das Wasser durch Abdampfen in einer Retorte entfernt, so ist der Rückstand butterartig, und bei stärkerer Hitze destillirt nun Dreifach-Chlorantimon über und wird in einer neuen Vorlage aufgefangen.

Das Dreifach-Chlorantimon ist eine weisse krystallinische Masse; es schmilzt schon bei 72° C. und siedet bei 224° C. Man nennt es, wegen der weichen, butterartigen Consistenz, auch Antimonbutter. Specif. Gewicht 2,67 bei 73° C.

Das Dreifach-Chlorantimon zieht aus der Luft allmälig Wasser an und zerfliesst zu einer trüben Flüssigkeit, welche auf Zusatz grösserer Wassermengen ein weisses Pulver abscheidet. Will man das Dreifach-Chlorantimon mit grösseren Mengen von Wasser, ohne dass eine Trübung entsteht, versetzen, so muss man vorher Chlorwasserstoffsäure oder besser noch eine concentrirte Lösung von Weinsäure hinzufügen. Man kann hierauf die Flüssigkeit mit einer beliebigen Menge von Wasser verdünnen, ohne dass ein Niederschlag erfolgt. Das weisse, beim Vermischen von Dreifach-Chlorantimon mit kochendem Wasser sich abscheidende Pulver, welches früher

Algarothpulver genannt wurde, ist ein Antimonoxychlorür von der Formel $Sb Cl_3 + 5 Sb O_3$.

Man wendet das Dreifach-Chlorantimon in der Medicin zum Aetzen an; ausserdem broncirt man Eisen, z. B. Gewehrläufe, damit; indem man es nämlich mit einer sehr dünnen Schicht von metallischem Antimon überzieht, wird es vor Rost geschützt.

Das Fünffach-Chlorantimon (Antimonchlorid), $Sb Cl_5$, stellt man durch Erhitzen von Antimon oder Dreifach-Chlorantimon in einem Strome von trocknem Chlorgas dar, wobei man auf dieselbe Weise wie beim Zweifach-Chlorzinn verfährt (565). Das Fünffach-Chlorantimon ist eine farblose, schwere Flüssigkeit, die an der Luft stark raucht. Beim Erhitzen entwickelt es freies Chlor; auch an andere Stoffe giebt es leicht einen Theil seines Chlorgehaltes ab. Wir haben z. B. gesehen, dass Kohlenoxyd dadurch in Chlorkohlenoxyd verwandelt wird.

Kennzeichen der löslichen Antimonverbindungen.

638. Die hier anzugebenden Eigenschaften beziehen sich auf die mit Weinsäure versetzten Lösungen des Dreifach-Chlorantimons oder des Brechweinsteins, welch' letzterer eine Verbindung von Weinsäure mit Antimonoxyd und Kali ist. Diese Eigenschaften lassen das Antimon überall erkennen, da man alle anderen Antimonverbindungen in dieselbe überführen kann.

Die Antimonlösungen geben mit Kali und Natron weisse Niederschläge, welche in überschüssigem Alkali sich leicht lösen. Der auf Zusatz von Ammoniak nach einiger Zeit entstehende Niederschlag löst sich in überschüssigem Ammoniak nicht auf.

Die kohlensauren Alkalien erzeugen nach einiger Zeit einen weissen Niederschlag von Antimonoxydhydrat, der im Ueberschuss von kohlensaurem Natron sich nicht löst.

Schwefelwasserstoff giebt einen charakteristischen, orangefarbenen Niederschlag; Schwefelammonium erzeugt anfangs

denselben Niederschlag, doch löst er sich leicht in überschüssigem Schwefelammonium auf.

Eisen- oder Zinkblech schlägt das Antimon als schwarzes Pulver nieder; man kann dasselbe auf der Kohle vor dem Löthrohr zusammenschmelzen, und erhält hierbei ein Metallkorn, welches sich von dem in seinen Reactionen ähnlichen Zinn durch seine physikalischen Eigenschaften leicht unterscheiden lässt.

Legirungen des Antimons.

639. Die Legirungen des Antimons mit Zinn zeichnen sich durch ihre silberweisse Farbe und grossen Glanz aus. Man verarbeitet sie zu verschiedenartigen Geräthschaften, z. B. Theekannen, Kaffeekannen u. s. w., meistens unter dem Namen Britannia-Metall. Gewöhnlich nimmt man 85 Thle. Zinn auf 15 Antimon, doch beträgt zuweilen der Gehalt an Antimon nur 9 Procent.

Die Buchdruckerlettern bestehen aus Antimon und Blei, ihre Zusammensetzung entspricht nahezu der Formel Pb_4Sb; sie enthalten nämlich:

Blei	76,2
Antimon	23,8
	100,0.

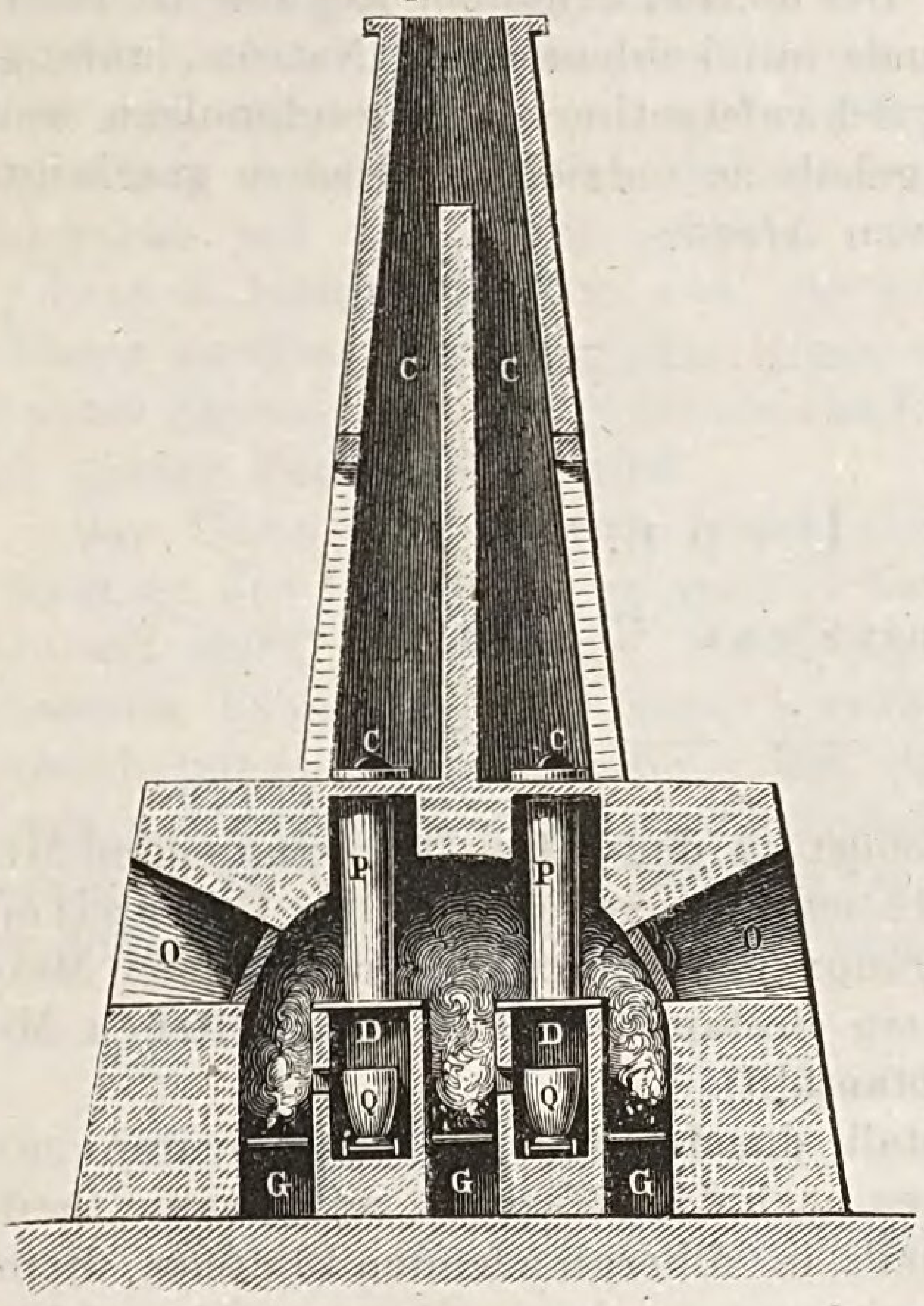
Zuweilen setzt man noch ein wenig Zinn hinzu.

Metallurgie des Antimons.

640. Das Antimon wird aus dem in ansehnlicher Menge an manchen Orten vorkommenden Grauspiessglanzerz gewonnen. Man trennt zuerst das Schwefelantimon durch einfaches Ausschmelzen von dem beigemengten Gestein; das Schwefelantimon ist viel leichter schmelzbar als die Gangarten, und

fliesst daher geschmolzen von ihnen ab. Das Product kommt als *Antimonium crudum* im Handel vor. Fig. 153 zeigt den hierzu angewendeten Ofen. Die grossen thönernen Röhren *P* haben am Boden eine Oeffnung, durch welche sie mit den Abtheilungen *D* in Verbindung stehen, worin die zur Aufsammlung des geschmolzenen Schwefelantimons bestimmten Thontiegel *Q* sich befinden. Die Röhren *P* werden durch die obere Oeffnung *C* gefüllt, die mit einem Deckel hierauf geschlossen wird. Auf dem Rost *G* verbrennt man leichtes Holz.

Fig. 153.



Um hieraus metallisches Antimon darzustellen, schlägt man zwei verschiedene Wege ein.

Erstes Verfahren. Man röstet das Schwefelantimon in Flammöfen, und verwandelt es dadurch in eine Verbindung von Antimonoxyd mit Schwefelantimon. Die geröstete Masse wird gepulvert und mit einer Kohle gemengt, welche man mit einer starken Lösung von kohlensaurem Natron getränkt hat. Diese Mischung wird in Tiegeln geglüht; das Antimonoxyd geht hierbei in Antimon über, und ein Theil des Schwefelantimons wird durch das kohlensaure Natron in Antimonoxyd verwandelt, welches wieder durch die Kohle reducirt wird. Auf dem Boden des Tiegels sammelt sich der Antimonregulus an, und auf ihm schwimmt eine Schwefelantimon und Antimonoxyd enthaltende alkalische Schlacke.

Ein zweites Verfahren zur Gewinnung des Antimons aus dem Schwefelantimon beruht auf der Zersetzung desselben durch Eisen in Schwefeleisen und Antimon. Man glüht Abfälle von Stabeisen in Tiegeln, schüttet 2- bis $2^1/_2$mal so viel Schwe-

felantimon hinzu und schmilzt das Ganze; das Antimon scheidet sich unten ab und lässt sich leicht von der Decke von Schwefeleisen trennen. Der hierbei erhaltene Regulus ist eisenhaltig und muss mehrmals mit kohlensaurem Natron, anfangs unter Zusatz von wenig Schwefelantimon, umgeschmolzen werden, um ihm den Eisengehalt zu entziehen. Das so gereinigte Antimon ist auch frei von Arsen.

Uran.

Aequivalent: U = 60,0.

641. Das Uran*) gehört zu den selten vorkommenden Metallen; die Pechblende ist Uranoxydoxydul, der Uranglimmer phosphorsaures Uranoxyd-Kupferoxyd; in geringen Mengen findet es sich als ein Bestandtheil mehrerer seltenen Mineralien (Euxenit, Yttrotantalit).

Man stellt das Metall durch Glühen von Chloruran mit Kalium dar, und erhält es nach dem Waschen mit Wasser theils als schwarzes Pulver, theils in silberglänzenden Blättern. Beim Erhitzen an der Luft verbrennt es; in verdünnten Säuren löst es sich unter Entwickelung von Wasserstoffgas zu Uranoxydulsalzen auf.

Verbindungen des Urans mit Sauerstoff.

642. Das Uran bildet mit dem Sauerstoff zwei bestimmte Oxyde:

1. Uranoxydul, UO.
2. Uranoxyd, U_2O_3.

*) Das Uran wurde von Klaproth 1789 als eigenthümliches Metall unterschieden, doch stellte es erst Péligot 1841 in metallischem Zustande dar.

Ausserdem kennt man Verbindungen beider Oxyde.

Das Uranoxydul hinterbleibt beim Glühen von oxalsaurem Uranoxyd bei abgehaltener Luft als ein rothes, metallglänzendes Krystallpulver von 10,15 specif. Gewicht. Dasselbe wird auch durch Glühen der sauerstoffreicheren Oxyde im Wasserstoffgas erhalten. Durch Fällen der Lösung von Einfach-Chloruran mit Ammoniak scheidet sich das Uranoxydulhydrat in braunen Flocken aus, die beim Kochen im Wasser schwarz werden. Das geglühte Uranoxydul löst sich in verdünnten Säuren nicht auf, während das Uranoxydulhydrat leicht mit grüner Farbe gelöst wird.

Das Uranoxydhydrat bildet sich, wenn Uranoxydulhydrat an der Luft steht; es verliert beim vorsichtigen Erwärmen auf 300° C. das Wasser. Auch durch Erhitzen von salpetersaurem Uranoxyd kann man wasserfreies Uranoxyd als röthlich-gelbes Pulver erhalten. Bei stärkerem Erhitzen wird dieses unter Entwickelung von Sauerstoff in grünes Uranoxydoxydul, U_3O_4, verwandelt. Dasselbe Oxydoxydul findet sich in der Natur als Pechblende in unreinem Zustande.

Uranoxydulsalze.

643. Man kann dieselben durch Auflösen von Uranoxydulhydrat in den betreffenden Säuren darstellen. Sie werden durch Oxydationsmittel, selbst durch den Sauerstoff der Luft, in Oxydsalze übergeführt. Alkalien fällen aus ihnen braunes Uranoxydulhydrat; Schwefelwasserstoff fällt ihre Lösungen nicht, aber Schwefelammonium bringt einen schwarzen Niederschlag hervor. Das Einfach-Chloruran giebt in concentrirter Lösung mit Schwefelsäure versetzt grüne Krystalle von schwefelsaurem Uranoxydul.

Uranoxydsalze.

644. Die Uranoxydsalze werden durch Oxydation der Uranoxydulsalze oder durch Auflösen von Uranoxydhydrat in Säuren erhalten. Sie sind gelb gefärbt, dichroïstisch, meist in Wasser löslich, von herbem Geschmack. Die neutralen Salze enthalten auf 3 Aeq. Sauerstoff des Oxyds 1 Aeq. Säure. Durch Schwefelwasserstoff oder die Einwirkung vieler organischen Stoffe im Sonnenlicht werden sie zu Uranoxydulsalzen reducirt.

Mit den Alkalien geben ihre Lösungen gelbe Niederschläge, die im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslich sind, aber stets Verbindungen von Uranoxyd mit dem vorhandenen Alkali enthalten. Auch mit kohlensaurem Kali entsteht ein im Ueberschuss von kohlensaurem Kali löslicher gelber Niederschlag von kohlensaurem Uranoxyd-Kali. In gleicher Weise verhält sich das kohlensaure Ammoniak. Schwefelammonium erzeugt in den Lösungen einen braunen Niederschlag. Das Uranoxyd-Natron, $NaO \cdot 2\,U_2O_3 + x\,HO$, kommt unter dem Namen Urangelb im Handel vor.

Das salpetersaure Uranoxyd wird leicht aus der Pechblende durch Behandlung mit Salpetersäure erhalten. Man dampft die zuerst erhaltene Lösung zur Trockne und behandelt den Rückstand mit Wasser; die Lösung giebt beim Verdampfen Krystalle des Salzes, die man durch Auflösen in Aether und Verdunsten der Lösung an der Luft rein erhält. Die schön gelben Krystalle, $U_2O_3 \cdot NO_5 + 6\,HO$, erscheinen in gewissen Richtungen betrachtet grün. Ihre Lösung scheidet auf Zusatz von Oxalsäure ein gelbes Krystallpulver von oxalsaurem Uranoxyd, $U_2O_3 \cdot C_2O_3 + 3\,HO$, ab.

Das Uranoxyd färbt Glasflüsse beim Schmelzen gelb, mit grünem Reflex. Man wendet es daher bei der Glasmalerei an. Im Reductionsfeuer wird das Glas grün gefärbt.

Verbindungen des Urans mit Chlor.

645. Das Einfach-Chloruran, UCl, wird durch Glühen einer Mischung von Uranoxyd und Kohle im Chlorgas in glänzenden octaëdrischen Krystallen von dunkelgrüner Farbe erhalten, die in der Glühhitze sich verflüchtigen. Beim Erhitzen von Uranoxydul im Chlorgas entsteht ein gelbes, leicht schmelzbares Krystallpulver von Uranoxychlorür, U_2O_2Cl, das in Wasser leicht löslich ist. Durch Kalium wird dieser Verbindung nur das Chlor entzogen, so dass Uranoxydul hinterbleibt.

Einige Chemiker betrachten hiernach das Uranoxychlorür als die Chlorverbindung von (U_2O_2), eines zusammengesetzten Stoffes, welcher wie ein Metall mit Chlor sich vereinigt und daher den Namen Uranyl erhalten hat. Das Uranoxyd, U_2O_3, lässt sich als die Sauerstoffverbindung desselben Uranyls ansehen $(U_2O_2)O$, und es fällt durch diese Annahme das ungewöhnliche Verhältniss zwischen dem Sauerstoffgehalt des Uranoxyds und dem der Säure in den neutralen Uranoxydsalzen weg, insofern das Uranyloxyd nur 1 Aeq. Sauerstoff ausserhalb des Radicals enthält, und daher mit 1 Aeq. Salpetersäure und 1 Aeq. Schwefelsäure neutrale Salze bilden muss.

Wolfram.

Aequivalent: $W = 92{,}0$.

646. Das Wolfram*) findet sich in einigen Mineralien als Wolframsäure in Verbindung mit Basen. Der Tungstein ist wolframsaurer Kalk, und das Wolfram genannte Mineral enthält Wolframsäure, Eisenoxydul und Manganoxydul.

Das Metall lässt sich durch Reduction der Wolframsäure beim heftigen Glühen mit Kohle oder Wasserstoff gewinnen.

*) Scheele entdeckte 1781 die Wolframsäure (die zu Ehren des berühmten Chemikers auch Scheelsäure genannt wird); die Brüder de Luyart stellten zuerst das Metall dar.

Es ist ein stahlfarbenes, hartes und sprödes Metall von etwa 17,4 specif. Gewicht, welches in den Oefen kaum zu schmelzen ist.

647. Das Wolfram oxydirt sich nicht bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft, aber beim Glühen verbrennt es zu Wolframsäure, WO_3. Auch von Salpetersäure wird es zu Wolframsäure oxydirt. Ausser dieser Säure kennt man noch zwei niedere Oxyde des Metalls.

Ein geringer Zusatz von Wolfram (2 bis 5 Proc.) erhöht die Härte des Stahls sehr beträchtlich, ohne dessen Zähigkeit, Festigkeit und Schweissbarkeit zu beeinträchtigen. Der Wolframstahl wird daher jetzt öfters dem gewöhnlichen Stahl vorgezogen.

Zur Darstellung der Wolframsäure behandelt man feingepulvertes Wolfram-Mineral mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure, welche Eisenoxydul und Manganoxydul unter Ausscheidung von Wolframsäure löst, und setzt dabei zeitweise etwas Salpetersäure zu. Der ausgewaschene Rückstand giebt an wässeriges Ammoniak Wolframsäure ab, und beim Eindampfen der Lösung krystallisirt wolframsaures Ammoniak. Beim Glühen der Krystalle an der Luft bleibt die Wolframsäure in gelben Stücken von der Gestalt der angewendeten Krystalle zurück, die bei jedesmaligem Erhitzen sich dunkelgelb färben.

Die Wolframsäure bildet mit den Alkalien lösliche farblose Salze von bitterem metallischem Geschmack, und zwar ausser einfach-sauren auch mehrfach- (bis sechsfach) saure Salze, die meistens krystallisiren. Ihre Lösungen lassen auf Zusatz stärkerer Säuren die Wolframsäure fast vollständig als weisses Pulver fallen, welches neben Wolframsäure einen Theil der angewendeten Mineralsäure enthält, beim Kochen in der Flüssigkeit aber gelb wird. Stellt man in die Flüssigkeit, worin der Niederschlag fein zertheilt ist, eine Zinkstange, so erhält man eine schön blau gefärbte Lösung, indem ein Theil der Wolframsäure durch das Zink zu Wolframoxyd reducirt wird, welches sich mit einem anderen Theil Wolframsäure zu wolframsaurem Wolframoxyd vereinigt. Dieses wird jedoch bald weiter zu braunem Wolframoxyd, WoO_2, reducirt. Auch andere reducirend wirkende Substanzen, z. B. Einfach-Chlorzinn, färben die aus den Lösungen der wolframsauren Alkalien durch überschüssige Chlorwasserstoffsäure gefällte Wolframsäure blau. Die Wolframsäure schmilzt mit Phosphorsalz in der äusseren Flamme des Löthrohrs zu einem farblosen Glas, das in der inneren

Flamme, leichter auf Zusatz von metallischem Zinn, sich blau färbt.

648. Das Wolfram bildet mit Chlor zwei bestimmte Verbindungen: Zweifach-Chlorwolfram, WCl_2, und Dreifach-Chlorwolfram, WCl_3. Beim Erhitzen im Chlorgas verbrennt das Wolfram mit dunkelrothem Licht, wobei Krystalle von Zweifach-Chlorwolfram in dunkelrothen Nadeln sublimiren. Es schmilzt leicht und kocht hierauf unter Entwickelung rother Dämpfe. Wasser zersetzt es unter Abscheidung von violett-braunem Oxyd. Ueberschüssiges Chlor verwandelt es in Dreifach-Chlorwolfram, das in dunkelrothen Nadeln sublimirt und durch Wasser in Wolframsäure und Chlorwasserstoffsäure zerlegt wird.

Erhitzt man Wolframsäure in einem Strom von Chlorgas, so sublimirt ein gelbes Oxychlorid, $Wo\,O_2\,Cl$, in kleinen dünnen bei 259° C. schmelzenden Tafeln; ist die Wolframsäure jedoch mit Kohle gemengt, so entsteht ein rothes Oxychlorid, $Wo\,O\,Cl_2$, das bei 199° C. schmelzende, leicht sublimirbare Flocken bildet.

649. Löst man Wolframsäure in Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium auf, so fällt auf Zusatz von Säuren Dreifach-Schwefelwolfram, WS_3, als schwarzbraunes Pulver nieder. Das Schwefelwolfram ist eine Sulfosäure, welche mit den Schwefelalkalimetallen lösliche Sulfosalze bildet, die durch Abdampfen in gelbrothen Krystallen erhalten werden.

Die wolframsauren Alkalisalze lassen sich durch Auflösen von Wolframsäure in Alkalihydraten oder kohlensauren Alkalien und Eindampfen der Lösungen in Krystallen erhalten. Durch Schmelzen von Wolframsäure mit kohlensauren Alkalien kann man Salze darstellen, welche 4 oder 5 Aeq. Wolframsäure auf 1 Aeq. Alkali enthalten.

Behandelt man zweifach-wolframsaures Natron in der Hitze mit Reductionsmitteln (Wasserstoffgas, metallisches Zinn), so entsteht, indem ein Theil der Wolframsäure in Oxyd verwandelt wird, wolframsaures Wolframoxyd-Natron, $Na\,O\,WO_3 + Wo\,O_2 \cdot Wo\,O_3$, welches nach dem Auswaschen mit Kalilauge, Salzsäure und Wasser in metallisch glänzenden, goldgelben Blättchen zurückbleibt (Wolframbronce). Sein specif. Gewicht ist 6,617; es wird weder von Säuren, noch von Alkalien angegriffen.

Molybdän.

Aequivalent: Mo = 46,0.

650. Das Molybdän *) kommt als ein Bestandtheil weniger Mineralien in der Natur vor. Am häufigsten von ihnen ist das früher mit Graphit verwechselte Schwefelmolybdän (Molybdänglanz), sowie das molybdänsaure Bleioxyd (Gelbbleierz).

Das Metall lässt sich aus den Oxyden des Molybdäns leicht sowohl durch Kohle als durch Wasserstoffgas in der Glühhitze reduciren. Das in der Weissglühhitze äusserst schwer schmelzbare Metall ist silberweiss, stark glänzend, hart und etwas dehnbar. Specif. Gewicht 8,6. Es verliert den Metallglanz an der Luft nach wenigen Tagen und verbrennt beim Glühen an der Luft unter Ausstossung eines Rauchs, der sich zu kleinen Krystallen von Molybdänsäure verdichtet. Verdünnte Schwefelsäure greift das Metall nicht an, aber in Salpetersäure oder kochendem Schwefelsäurehydrat löst es sich auf.

Es bildet mit Sauerstoff drei eigenthümliche Oxyde:

1. Molybdänoxydul, MoO;
2. Molybdänoxyd, MoO_2;
3. Molybdänsäure, MoO_3.

Ausserdem ist ein Sesquioxyd, $Mo_2O_3 = MoO \, . \, MoO_2$ bekannt.

Das Molybdänsesquioxyd wird durch Reduction der Molybdänsäure mittelst leicht oxydirbarer Metalle erhalten. Digerirt man geglühte Molybdänsäure mit metallischem Zink und Chlorwasserstoffsäure, so verwandelt sie sich in ein schwarzes Pulver von Molybdänsesquioxyd. Auch in der Lösung der Molybdänsäure in Salzsäure wird diese durch Zink in Molybdänsesquioxyd verwandelt, welches gelöst bleibt und durch Zusatz von Ammoniak als schwarzes Molybdänsesquioxydhydrat gefällt wird. Das wasserfreie Oxyd löst sich nicht in Säuren, das Hydrat nur schwierig zu schwarzen, undurchsichtigen Flüssigkeiten.

Das Molybdänsesquioxyd verglimmt beim Erhitzen an der Luft zu braunschwarzem Molybdänoxyd, MoO_2. Dasselbe Oxyd hinterbleibt beim heftigen Glühen von molybdänsaurem Ammoniak in krystallinischen kupferfarbigen Schuppen. In Verbindung mit Wasser erhält man das Molydänoxyd durch Fällen des Zweifach-Chlormolybdäns mit Ammoniak als ein rostbraunes

*) Scheele entdeckte 1778 die Molybdänsäure.

Pulver. Das geglühte Oxyd löst sich nicht in verdünnten Säuren; das Hydrat wird davon zu rothbraunen Flüssigkeiten gelöst.

Die **Molybdänsäure** lässt sich durch Auflösen von Molybdän in überschüssiger Salpetersäure und Eindampfen der Lösung zur Trockne erhalten. Gewöhnlich stellt man sie durch Erhitzen von molybdänsaurem Ammoniak in einem offenen Tiegel dar, wobei das Ammoniak entweicht und die Molybdänsäure in zarten weissen Blättchen hinterbleibt, die bei jedesmaligem Erhitzen gelb werden. Sie schmilzt in der Glühhitze und verflüchtigt sich in offenen Gefässen als weisser Rauch, der an kalte Gegenstände Krystallnadeln von Molybdänsäure absetzt. Die Molybdänsäure ist in Wasser nur wenig löslich, doch röthet sie Lackmus; auch in Säuren löst sich die geglühte Säure wenig auf, die nicht erhitzte ist aber in Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure leicht löslich. In ihrer Lösung in Chlorwasserstoffsäure wird die Molybdänsäure durch Reductionsmittel leicht in niedere Oxyde verwandelt; metallisches Zink oder Zinn färbt sie erst **blau**, eine Farbe, die einer Verbindung der Säure mit Oxyd zukommt (molybdänsaures Molybdänoxyd), dann grün, und zuletzt fällt schwarzes Molybdänoxydul nieder.

Die Molybdänsäure bildet mit den Basen bestimmte, meist krystallisirbare Salze. Aus den kohlensauren Alkalien treibt sie beim Kochen Kohlensäure aus und bildet lösliche, farblose oder gelbe Salze; mit den übrigen Metalloxyden bildet sie unlösliche oder schwerlösliche Salze.

Das molybdänsaure Ammoniak wird leicht durch Behandeln des gerösteten Schwefelmolybdäns mit wässerigem Ammoniak in Lösung erhalten; beim Abdampfen der Lösung entweicht ein Theil des Ammoniaks, und es krystallisirt beim Erkalten **zweifach-molybdänsaures Ammoniumoxyd**, $NH_4O \cdot 2\,MoO_3 + HO$, in grossen, farblosen und durchsichtigen monoklinometrischen Säulen. Unter gewissen Umständen erhält man jedoch hierbei auch **dreifach-molybdänsaures Ammoniumoxyd**, $NH_4O \cdot 3\,MoO_3 + x\,aq.$, oder Gemenge beider Salze.

Die Lösung von molybdänsaurem Ammoniak giebt auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure einen Niederschlag, der von mehr Säure zu einer farblosen Flüssigkeit gelöst wird. Setzt man derselben nur wenig Phosphorsäure zu, so färbt sie sich gelb und es scheidet sich, besonders rasch, beim Erwärmen, ein gelbes Krystallpulver ab, welches Molybdänsäure, Ammoniak und die ganze Menge der zugesetzten

Phosphorsäure enthält. In Ammoniak ist der Niederschlag leicht löslich. Man wendet dieses Verhalten als Reaction auf geringe Mengen von Phosphorsäure in sauren Lösungen an.

Auch mit den übrigen Alkalien bildet die Molybdänsäure verschiedenartig zusammengesetzte Salze, die auf 1 Aeq. Basis bis 5 Aeq. Molybdänsäure enthalten können; am leichtesten erhält man das dreifach-saure Salz krystallisirt.

Das molybdänsaure Bleioxyd, $PbO \cdot MoO_3$, kommt in der Natur als Gelbbleierz in quadratischen Krystallen vor. Durch wiederholtes Eindampfen mit concentrirter Salpetersäure lässt es sich völlig zersetzen; nachdem man das salpetersaure Bleioxyd mit Wasser ausgezogen hat, löst man die Molybdänsäure in Ammoniak auf und erhält durch Eindampfen das Ammoniaksalz krystallisirt. Zweckmässiger zersetzt man jedoch das Bleisalz durch concentrirte Schwefelsäure.

Verbindungen des Molybdäns mit Chlor.

651. Erhitzt man Molybdän gelinde in Chlorgas, so zeigt sich eine Feuererscheinung und es bildet sich Zweifach-Chlormolybdän, $MoCl_2$, das sich als dunkelrother Dampf verflüchtigt und in schwarzgrauen, metallglänzenden Krystallen wieder verdichtet. Es schmilzt und sublimirt leicht; in Wasser löst es sich unter heftiger Wärmeentwickelung. Bei schwacher Glühhitze zersetzt es sich, unter Freiwerden von Chlor, in $Mo_2Cl_3 = MoCl + MoCl_2$; in stärkerer Hitze geht es völlig in $MoCl$ über.

Leitet man über Molybdänoxyd trocknes Chlorgas, so sublimiren gelbweisse, zarte Krystallschuppen, die Molybdän, Chlor und Sauerstoff in dem Verhältniss MoO_2Cl enthalten und daher Molybdänoxychlorid oder Chlormolybdänsäure genannt werden können. Man kann dieselben auch als eine Verbindung von Molybdänsäure mit Dreifach-Chlormolybdän, $2MoO_3 + MoCl_3$, ansehen. In Wasser ist die Verbindung leicht löslich. Durch Erhitzen eines Gemenges von Molybdänsäure und Kohle im Chlorstrom erhält man ein anderes Oxychlorid, $MoOCl_2$, in lichtgrünen, metallisch glänzenden Schuppen, das schon unter 100° C. schmilzt und verdampft.

Verbindungen des Molybdäns mit Schwefel.

652. Das Zweifach-Schwefelmolybdän, MoS_2, findet sich als Molybdänglanz (Wasserblei) in hexagonalen Krystallen von bleigrauer Farbe, die weich und etwas biegsam sind und sich fettig anfühlen. Es entsteht auch beim Glühen der schwefelreicheren Molybdänverbindungen.

Das Dreifach-Schwefelmolybdän, MoS_3, ist eine Sulfosäure, die in Verbindung mit Sulfobasen beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die concentrirte Lösung neutraler molybdänsaurer Alkalien entsteht, z. B. $KO \cdot MoO_3 + 4HS = KS \cdot MoS_3 + 4HO$. Auf Zusatz eines Ueberschusses von Chlorwasserstoffsäure wird das Schwefelkalium zerlegt, und das Dreifach-Schwefelmolybdän scheidet sich als rothbraunes Pulver ab.

Man kennt auch noch ein Vierfach-Schwefelmolybdän, MoS_4.

Vanadin.

Aequivalent: V = 68,5.

653. Dieses nach Vanadis, einer nordischen Gottheit, benannte Metall*) findet sich nur in wenigen, sehr seltenen Mineralien (Vanadinit oder Vanadinbleierz) als Hauptbestandtheil, während es in vielen Eisenerzen (Thoneisenstein, Bohnerz) in sehr kleiner Menge ziemlich verbreitet vorkommt.

Das Metall wird aus seinen Sauerstoff- oder Chlorverbindungen durch heftiges Erhitzen im Wasserstoffgas reducirt und als lichtgraue, krystallinische Masse erhalten. Es oxydirt sich erst beim Glühen an der Luft, oder bei der Behandlung mit verdünnter Salpetersäure, während Schwefelsäure oder Salzsäure ohne Einwirkung sind.

*) Es wurde von Sefström 1830 entdeckt.

Verbindungen mit Sauerstoff.

654. Es vereinigt sich mit Sauerstoff in drei Verhältnissen und bildet:

1. Vanadinoxydul, VO;
2. Vanadinoxyd, VO_2;
3. Vanadinsäure, VO_3.

Die Vanadinsäure, VO_3, bleibt beim Erhitzen des Ammoniaksalzes im offenen Tiegel als rostgelbes Pulver zurück. Sie schmilzt in der Glühhitze und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Sie ist in Wasser nur wenig mit gelber Farbe löslich, leichter in Alkalien oder Ammoniak. Aus den concentrirten Lösungen ihrer Salze wird die Säure, durch Zusatz von Salpetersäure, in Verbindung mit Wasser, als braunrother flockiger Niederschlag erhalten. In überschüssigen Säuren, namentlich in concentrirter Schwefelsäure, ist sie löslich, indem sie damit bestimmte Verbindungen bildet.

Die Vanadinsäure wird in ihren Lösungen, besonders leicht bei Gegenwart stärkerer Säuren, durch viele organische Substanzen, wie Oxalsäure, Weinsäure, Zucker, Alkohol, reducirt, wobei blaugefärbte Salze von Vanadoxyd entstehen. Gerbsäure scheidet einen schwarzen Niederschlag ab.

Die Vanadinsäure bildet mit den Metalloxyden neutrale und zweifach-saure Salze; die neutralen Alkalisalze sind weiss, die sauren gelbroth gefärbt. Erstere sind in Wasser, nicht in alkalihaltigem, leicht löslich; letztere sind weniger löslich und leichter krystallisirbar. Das vanadinsaure Ammoniak, $NH_4O \cdot VO_3$, wird aus seiner Lösung durch Zusatz von Salmiak als weisses Krystallpulver abgeschieden, da es in salmiakhaltigem Wasser beinah unlöslich ist. Man wendet diese Eigenschaft zur Trennung der Vanadinsäure von anderen Säuren an; die aus vanadinhaltigen Erzen durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron und Behandeln mit Wasser erhaltene Lösung wird mit Baryt- oder Bleisalzen gefällt, und der abgeschiedene Niederschlag mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Die Lösung wird hierauf mit Ammoniak neutralisirt und nach dem Einengen mit Salmiak versetzt.

Der Vanadinit ist ein mit dem Pyromorphit isomorphes bräunlich gefärbtes Mineral von der Formel $PbCl + 3\,(3\,PbO, VO_3)$; häufig enthält er etwas Phosphorsäure.

Verbindungen mit Chlor.

655. Eine dem Vanadinoxyd entsprechende Chlorverbindung, VCl_2, erhält man beim Kochen der Vanadinsäure mit Salzsäure, besonders leicht auf Zusatz von Alkohol, mit blauer Farbe gelöst.

Das Dreifach-Chlorvanadin, VCl_3, wird durch Glühen eines Gemenges von Vanadinsäure und Kohle im Chlorstrom als goldgelbe, bei 127° C. siedende Flüssigkeit erhalten, welche durch Wasser in Vanadinsäure und Chlorwasserstoffsäure zersetzt wird.

V. Edle Metalle.

Quecksilber.

Aequivalent: Hg = 100,0.

656. Das Quecksilber ist das einzige bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Metall. In Temperaturen unter — 40° C. ist es fest, und zeigt sich alsdann als ein weisses, stark glänzendes, dem Silber ähnlich aussehendes Metall. Das feste Quecksilber ist dehnbar und lässt sich mit dem Hammer leicht platt schlagen; man kann daraus Medaillen prägen. In der Polarzone ist die Temperatur der Luft häufig so niedrig, dass das Quecksilber gefriert, aber auch bei uns kann man das Quecksilber in einer Kältemischung frieren lassen, wozu man am besten ein Gemenge von fester Kohlensäure mit Aether (187.), oder auch eine Mischung von gestossenem Eis und krystallisirtem Chlorcalcium anwendet (301.).

Das specif. Gewicht des festen Quecksilbers wurde bei einer wenig unter dessen Schmelzpunkt liegenden Temperatur zu 14,4 gefunden; das specif. Gewicht des flüssigen Quecksilbers beträgt 13,596 bei 0° C. Ein Raumtheil Quecksilber dehnt sich beim Erwärmen von 0° auf 100° C. um 0,018153 Raumtheile, oder um $^1/_{5508}$ für jeden Thermometergrad aus. Es siedet bei 350° C.; die Dichtigkeit seines Dampfes ist 6,976. Das Quecksilber giebt schon bei gewöhnlicher Temperatur Dämpfe aus, aber die Spannkraft derselben ist zu gering, als dass man sie genau messen könnte. Die Verflüchtigung von Quecksilber lässt sich aber leicht nachweissen, wenn man in einer etwas Quecksilber enthaltenden Flasche ein Goldblättchen aufhängt.

Nach einiger Zeit ist dasselbe weiss geworden, und hat sich mit einer dünnen Schicht von Quecksilber bekleidet. Die in dem oberen Theil der Barometer sich verdichtenden Quecksilberkügelchen weisen auch die Verflüchtigung von Quecksilber bei gewöhnlicher Temperatur nach. Bei 100^0 C. beträgt die Spannkraft des Quecksilberdampfes etwa $^1/_2$ Millimeter. Beim Kochen von Wasser mit Quecksilber geht eine ansehnliche Menge von Quecksilber mit den Wasserdämpfen fort und lässt sich mit ihnen verdichten.

Das reine Quecksilber benetzt weder Glas noch Porcellan, sondern fliesst glatt darüber, ohne eine Spur zu hinterlassen; enthält es aber fremde Metalle oder auch Quecksilberoxyd, so adhärirt es merklich an Glas, und wenn es dann über eine Glasplatte fliesst, so bildet es nicht Kugeln, sondern längliche, thränenförmige Tropfen, welche eine feine, graue Haut auf dem Glase hinterlassen. Man sagt alsdann, das Quecksilber zieht einen Schweif.

Man reinigt das Quecksilber durch Destillation; doch wird eine nicht ganz unbedeutende Menge der fremden Metalle hierbei mit übergerissen, so dass man nicht hoffen darf, das Quecksilber durch diese einzige Operation rein zu erhalten. Man bringt das destillirte Quecksilber in eine Porcellanschale, übergiesst es darin mit Salpetersäure, die man mit ihrem doppelten Volum Wasser verdünnt hat, und erwärmt auf 50^0 bis 60^0 C. Es bildet sich salpetersaures Quecksilberoxydul, welches, sowie die freie Salpetersäure, auf die fremden Stoffe oxydirend einwirkt, so dass diese sich in der sauren Flüssigkeit auflösen. Auch das bei der Destillation durch den Sauerstoff der Luft entstandene Quecksilberoxyd löst sich in der Flüssigkeit auf. Man lässt die Säure wenigstens 24 Stunden lang, unter wiederholtem Schütteln, mit dem Quecksilber in Berührung und erwärmt endlich gelinde, bis das Wasser verdampft ist. Das Quecksilber überzieht sich hierbei mit einer Krystallkruste hauptsächlich von salpetersaurem Quecksilberoxydul, welche man wegnimmt. Man wäscht das Quecksilber zuerst mit viel Wasser ab, trocknet es hierauf mit Fliesspapier und zuletzt unter einer Glocke neben gebranntem Kalk.

Der Quecksilberdampf äussert eine schädliche Wirkung auf den thierischen Organismus, und die Arbeiter, welche beständig mit diesem Metall umgehen, oder den Dämpfen desselben häufig ausgesetzt sind, sind dem Speichelfluss in hohem Grade unterworfen.

Concentrirte Chlorwasserstoffsäure greift das Quecksilber selbst beim Sieden nicht merklich an, eben so wenig wie verdünnte Schwefelsäure. Die concentrirte Schwefelsäure verwandelt es dagegen in der Hitze leicht, unter Entwickelung von schwefliger Säure, in schwefelsaures Quecksilberoxydul.

Salpetersäure greift auch in verdünntem Zustande das Quecksilber leicht an, wobei Stickstoffoxyd entweicht.

Verbindungen des Quecksilbers mit Sauerstoff.

657. Es giebt zwei Oxydationsstufen des Quecksilbers: das Quecksilberoxydul, Hg_2O, und das Quecksilberoxyd, HgO.

Das Quecksilberoxydul, Hg_2O, ist eine für sich wenig beständige Verbindung, welche aber mit den Säuren wohl charakterisirte und leicht krystallisirbare Salze bildet. Fällt man das salpetersaure Quecksilberoxydul mit Kali, so entsteht ein schwarzer Niederschlag von Quecksilberoxydul, der leicht freiwillig in Quecksilberoxyd und metallisches Quecksilber zerfällt. Man braucht den Niederschlag nur einige Zeit lang in einem Mörser zu reiben, um metallische Kugeln von Quecksilber zu erhalten. Diese Zersetzung findet noch weit leichter bei 100° C. oder bei gewöhnlicher Temperatur unter dem Einfluss des Sonnenlichtes statt.

Das Quecksilberoxyd, HgO, bildet sich durch directe Vereinigung von Quecksilber mit Sauerstoff, wenn man Quecksilber längere Zeit unter Zutritt von Luft erhitzt; aber die Vereinigung geht nur sehr langsam vor sich, und man erhält daher auf diese Weise nur sehr wenig Quecksilberoxyd. In früheren Zeiten stellte man das Quecksilberoxyd häufiger auf diesem Wege dar: man erhitzte nämlich das Quecksilber in einem Kolben mit sehr langem Halse monatelang ununterbrochen zum Kochen. Jetzt stellt man das Quecksilberoxyd gewöhnlich durch Zersetzung von salpetersaurem Quecksilberoxydul oder -Oxyd in mässiger Hitze dar. Die kleinen Krystalle des salpetersauren Quecksilberoxyduls geben hierbei ein krystallinisches, glänzend rothes Quecksilberoxyd, das Pulver derselben liefert dagegen ein orangegelbes, mattes Pulver.

Versetzt man eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd mit Kali, so erhält man einen gelben Niederschlag von wasserfreiem Quecksilberoxyd.

Quecksilberoxydulsalze.

658. Man stellt das salpetersaure Quecksilberoxydul durch Auflösen von Quecksilber in kalter und verdünnter Salpetersäure dar, wobei man nur Sorge zu tragen hat, dass Quecksilber im Ueberschuss vorhanden ist. Das schwefelsaure Quecksilberoxydul erhält man beim Erhitzen von überschüssigem Quecksilber mit concentrirter Schwefelsäure. Andere Quecksilberoxydulsalze werden durch doppelte Zersetzung dargestellt.

Das Quecksilberoxydul vereinigt sich häufig mit einer Säure in mehreren Verhältnissen. Die neutralen Salze sind farblos, wenn die Säure selbst keine Farbe besitzt, die basischen dagegen sind meistens gelb gefärbt; die meisten neutralen Salze sind in Wasser löslich, aber einige werden durch Wasser zerlegt; es scheidet sich ein unlösliches basisches Salz ab, und ein saures Salz bleibt gelöst. Die Quecksilberoxydulsalze kann man an folgenden Eigenschaften erkennen.

Kaustische Alkalien und Ammoniak geben einen schwarzen, in überschüssigem Alkali unlöslichen Niederschlag, welcher beim gelinden Erwärmen kleine metallische Quecksilberkugeln hervortreten lässt. Reibt man denselben auf einem reinen Kupferblech, so wird dieses durch Aufnahme von Quecksilber weiss. Kohlensaure Alkalien geben einen schmutzig gelben Niederschlag, der bald schwarz wird.

Ferrocyankalium bewirkt eine weisse Fällung. Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium geben einen schwarzen, in überschüssigem Schwefelammonium unlöslichen Niederschlag.

Durch Chlorwasserstoffsäure oder Chlormetalle wird aus Quecksilberoxydullösungen ein weisser, in Wasser und verdünnten Säuren ganz unlöslicher Niederschlag von Halb-Chlorquecksilber ($Hg_2\,Cl$) gefällt.

Jodkalium giebt einen grünlich gelben, in überschüssigem Jodkalium löslichen Niederschlag.

Durch metallisches Eisen, Zink oder Kupfer wird das Quecksilber aus seinen Lösungen abgeschieden.

Salpetersaures Quecksilberoxydul.

659. Die Salpetersäure bildet mit dem Quecksilberoxydul mehrere Salze. Uebergiesst man Quecksilber mit verdünnter Salpetersäure und lässt die Mischung bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so scheiden sich rhombische Tafeln des monoklinometrischen Systems ($Hg_2O \cdot NO_5 + 2HO$) aus. Erwärmt man die Salpetersäure mit überschüssigem Quecksilber, so krystallisiren beim Erkalten basiche Salze in wasserhellen Säulen, die je nach den Umständen die Zusammensetzung $4Hg_2O \cdot 3NO_5 + HO$, oder $5Hg_2O \cdot 3NO_5 + 2HO$ haben können. Sie färben sich beim Waschen mit Wasser gelb, und hinterlassen halb-salpetersaures Quecksilberoxydul, $2Hg_2O \cdot NO_5 + HO$.

Versetzt man die Lösung des salpetersauren Quecksilberoxyduls mit verdünntem wässerigem Ammoniak, so scheidet sich ein schwarzes, in Wasser unlösliches Pulver ab, das früher unter dem Namen Mercurius solubilis Hahnemanni officinell war. Es ist wesentlich ein Gemenge von Quecksilberoxydul mit einem anderen Salz, welches Salpetersäure, Ammoniak und Quecksilber enthält und daher wahrscheinlich salpetersaures Mercurammoniumoxyd ist (668.).

660. Das chromsaure Quecksilberoxydul, $Hg_2O \cdot CrO_3$, fällt durch Vermischen der Lösungen von chromsaurem Kali und salpetersaurem Quecksilberoxydul als ein rothes Pulver nieder, welches sich beim Kochen mit Salpetersäure in Krystalle verwandelt.

Quecksilberoxydsalze.

661. Die neutralen Quecksilberoxydsalze sind farblos, die basischen oft gelb gefärbt. Ihre Lösungen zeigen folgende Reactionen.

Im Ueberschuss angewendete Kali- und Natronlauge fällt aus ihnen gelbes Quecksilberoxyd; Ammoniak giebt mit den

meisten Quecksilberoxydsalzen einen weissen stickstoffhaltigen Niederschlag.

Kohlensaures Kali giebt einen rothbraunen, im Ueberschuss unlöslichen Niederschlag. Kohlensaures Ammoniak bewirkt im Allgemeinen eine weisse Fällung.

Schwefelwasserstoff bewirkt, in geringer Menge zugesetzt, einen weissen Niederschlag, eine Doppelverbindung von Schwefelquecksilber mit dem vorhandenen Quecksilberoxydsalz. Fügt man aber hierauf mehr Schwefelwasserstoff zu, so ändert der Niederschlag seine Farbe, und geht durch Gelb und Braun allmälig in schwarzes Schwefelquecksilber, Hg S, über. In der nämlichen Weise wie Schwefelwasserstoff verhält sich auch Schwefelammonium.

Ferrocyankalium giebt einen weissen, bei längerem Stehen an der Luft blau werdenden Niederschlag; das zu Anfang niederfallende Ferrocyanquecksilber zerfällt nämlich in Berlinerblau und in sich lösendes Cyanquecksilber.

Jodkalium giebt einen schön rothen Niederschlag, der sowohl in überschüssigem Jodkalium, als auch in überschüssigem Quecksilberoxydsalz löslich ist.

Durch Chlorwasserstoffsäure oder lösliche Chlormetalle werden die Lösungen der Quecksilberoxydsalze nicht gefällt; hierdurch lassen die Quecksilberoxydsalze sich leicht von den Quecksilberoxydulsalzen unterscheiden. Um zu sehen, ob eine Lösung gleichzeitig Quecksilberoxyd und Oxydul enthält, setzt man zuerst Chlorwasserstoffsäure zu, fällt hierdurch sämmtliches Oxydul als Halb-Chlorquecksilber, während alles Oxyd gelöst bleibt. Erhält man daher in der von dem Niederschlag abfiltrirten Flüssigkeit durch Kali eine gelbe, oder durch Jodkalium eine rothe Fällung, so ist auch Quecksilberoxydsalz vorhanden.

Salpetersaures Quecksilberoxyd.

662. Das salpetersaure Quecksilberoxyd stellt man durch Auflösen von Quecksilber in überschüssiger erhitzter Salpetersäure dar, wobei man die Flüssigkeit so lange kocht, bis sich keine rothen Dämpfe mehr entwickeln. Die concentrirte Lösung giebt, wenn sie auf — 15° C. erkältet wird, grosse farblose rhombische Krystalle: $HgO . NO_5 + 8 HO$. Diese schmelzen bei + 6,6° C. zu einer Flüssigkeit, aus welcher bald farblose Krystalle eines basischen Salzes, $2 HgO . NO_5 + 3 HO$, sich abscheiden. Dampft man die Lösung von Quecksilber in Sal-

petersäure stark ein, so scheiden sich wasserhelle Krystalle von basisch salpetersaurem Quecksilberoxyd, $2\,HgO\,.\,NO_5 + 2\,HO$, aus. Letztere Krystalle werden beim Waschen mit Wasser in ein gelbes Salz ($3\,HgO\,.\,NO_5 + HO$) verwandelt.

Schwefelsaures Quecksilberoxyd.

663. Man stellt das schwefelsaure Quecksilberoxyd, $HgO\,.\,SO_3$, durch Erhitzen von metallischem Quecksilber mit überschüssiger Schwefelsäure dar, und erhält hierbei eine weisse, undurchsichtige Masse. Es ist nothwendig, so stark zu erhitzen, dass sich reichlich Dämpfe von Schwefelsäure entwickeln, weil man sonst das Quecksilberoxydsalz mit Quecksilberoxydulsalz vermengt erhalten würde. In chemischen Fabriken wird dieses Salz oft bereitet, weil es zur Darstellung des Einfach-Chlorquecksilbers, $HgCl$, angewendet wird. Bei der Behandlung mit viel Wasser wird es in ein gelbes basisches Salz, drittel-schwefelsaures Quecksilberoxyd, $3\,HgO\,.\,SO_3$, und in eine Lösung eines sauren Salzes verwandelt. Das gelbe unlösliche Salz, welches hierbei erhalten wird, findet in der Medicin unter dem Namen Mineralischer Turbith Anwendung.

Chromsaures Quecksilberoxyd.

664. Man erhält dieses Salz durch Eingiessen von salpetersaurem Quecksilberoxyd in eine Lösung von einfach-chromsaurem Kali in Gestalt eines ziegelrothen Pulvers.

Stickstoffquecksilber.

665. Erhitzt man durch Kali gefälltes und gut getrocknetes Quecksilberoxyd in einem Strom trocknen Ammoniakgases auf 250° C., so verwandelt sich dasselbe in ein rothbraunes Pulver von Stickstoffquecksilber, Hg_3N, dem man durch verdünnte Salpetersäure beigemengtes Quecksilber entzieht. Beim starken Erhitzen verpufft es unter Lichterscheinung fast so heftig wie Jodstickstoff. Auch durch heftigen Stoss explodirt es.

Verbindungen des Quecksilbers mit Schwefel.

666. Leitet man durch die Lösung eines Quecksilberoxydulsalzes einen Strom von Schwefelwasserstoffgas, so entsteht ein schwarzer Niederschlag von Halb-Schwefelquecksilber, Hg_2S, entsprechend dem Quecksilberoxydul; beim Erwärmen mit der Flüssigkeit verändert sich dieser Niederschlag schnell in ein Gemenge von Einfach-Schwefelquecksilber und metallischem Quecksilber.

Ein Strom von Schwefelwasserstoff fällt aus der Lösung eines Quecksilberoxydsalzes zuerst einen weissen Niederschlag, eine Verbindung von Einfach-Schwefelquecksilber mit dem angewendeten Quecksilberoxydsalz. Aus einer Lösung von Einfach-Chlorquecksilber wird durch wenig Schwefelwasserstoff ein weisses Pulver gefällt, welches nach der Formel $2\,HgS + HgCl$ zusammengesetzt ist. Der in salpetersaurem Quecksilberoxyd entstehende Niederschlag hat die Formel $2\,HgS + HgO\,.\,NO_5$. Fährt man aber mit dem Einleiten von Schwefelwasserstoff fort, bis die Flüssigkeit damit gesättigt ist, so ändert der Niederschlag seine Farbe in Schwarz um und verwandelt sich in Einfach-Schwefelquecksilber. Beim Erhitzen verflüchtigt sich das Einfach-Schwefelquecksilber unzersetzt, und man erhält ein rothes, krystallinisch faseriges Sublimat von der nämlichen Zusammensetzung. Dies ist der sogenannte Zinnober. Man kann den Zinnober auch dadurch darstellen, dass man 4 Thle. Schwefel und 25 Thle. Quecksilber längere Zeit zusammenreibt, wobei anfangs amorphes, schwarzes Schwefelquecksilber erhalten wird, das in der Medicin unter dem Namen Quecksilbermohr Anwendung findet. Durch Sublimation erhält man hieraus rothen Zinnober in durchscheinenden, carminrothen, hexagonalen Krystallen. Specif. Gewicht 8,1. Der Zinnober kommt auch natürlich und zwar meistens in compacten, dunkelrothen Massen vor; zuweilen findet man einzelne durchsichtige carminrothe Krystalle. Aus ihm wird der grösste Theil des Quecksilbers gewonnen.

Das Schwefelquecksilber, HgS, zeigt zuweilen eine schönere rothe Farbe, von mehr Feuer als der sublimirte Zinnober, und wird daher in der Oelmalerei besonders vorgezogen. Man stellt dieses auf nassem Weg durch Einwirkung von Mehrfach-

Schwefelalkalimetallen auf schwarzes Schwefelquecksilber dar. Man reibt in einem Mörser während 2 oder 3 Stunden 300 Thle. Quecksilber mit 114 Thln. Schwefel zusammen, und setzt hierauf 75 Thle. Kalihydrat und 400 Thle. Wasser zu, hält das Ganze bei einer Temperatur von etwa 45° C. und rührt von Zeit zu Zeit um. Der schwarze Niederschlag wird nach kurzer Zeit roth, und wenn er die gehörige Färbung erreicht hat, wäscht man ihn rasch mit warmem Wasser ab. Wenn man das Schwefelalkali noch länger einwirken lassen wollte, würde der Farbenton wieder brauner werden. Man erhält auch einen schön gefärbten Zinnober, wenn man feingepulverten gewöhnlichen Zinnober bei etwa 50° C. längere Zeit mit einer Lösung von Mehrfach-Schwefelkalium in Berührung lässt.

Der Zinnober lässt sich bei Luftzutritt leicht rösten: es entweicht schweflige Säure, und metallisches Quecksilber destillirt über. Durch Wasserstoff, Kohle und viele Metalle wird er leicht zersetzt. Er wird weder von Chlorwasserstoffsäure, noch von Salpetersäure angegriffen, aber Königswasser löst ihn leicht auf.

Verbindungen des Quecksilbers mit Chlor, Jod und Cyan.

667. Es giebt zwei Verbindungen des Quecksilbers mit Chlor.

1. Das Halb-Chlorquecksilber, Hg_2Cl, auch Calomel genannt;
2. das Einfach-Chlorquecksilber, $HgCl$, gewöhnlich Sublimat genannt.

Das Halb-Chlorquecksilber (Quecksilberchlorür) stellt man durch Vermischen einer verdünnten Kochsalzlösung mit einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul dar, wobei der Calomel sich in Gestalt eines weissen Pulvers niederschlägt. Man erhält dieselbe Verbindung auch durch Einwirkung von metallischem Quecksilber auf Einfach-Chlorquecksilber, und vermischt in dieser Absicht 4 Thle. Sublimat innig mit 4 Thln. Quecksilber, unter Zusatz von etwas Alkohol, um das Stauben zu verhüten. Das Gemenge erhitzt man in einem grossen Arz-

neiglas, das man in ein Sandbad stellt. Der Calomel sublimirt und verdichtet sich in dem oberen Theil der Flasche. Da das hierbei erhaltene Product Einfach-Chlorquecksilber beigemengt enthalten kann, so ist es nothwendig, es fein zu pulvern und so lange mit kochendem Wasser zu behandeln, bis das Filtrat weder von Kali noch von Schwefelwasserstoff getrübt wird. In den chemischen Fabriken stellt man den Calomel durch Erhitzen von schwefelsaurem Quecksilberoxydul mit Kochsalz dar, oder man nimmt vielmehr, da die Darstellung von reinem schwefelsaurem Quecksilberoxydul Schwierigkeiten darbietet, ein Gemenge von schwefelsaurem Quecksilberoxyd, metallischem Quecksilber und Kochsalz. Man nimmt 16 Thle. Quecksilber, theilt dasselbe in zwei gleiche Theile, verwandelt den einen Theil in schwefelsaures Quecksilberoxyd (663.), und vermischt dasselbe innig mit dem zweiten Theil; diese Mischung wird mit 3 Thln. Kochsalz zusammengerieben und der Sublimation unterworfen. Die Zersetzung wird durch folgende Gleichung dargestellt:

$$HgO \,.\, SO_3 + Hg + NaCl = Hg_2Cl + NaO \,.\, SO_3.$$

Der in den Apotheken vorräthige Calomel muss fein gepulvert sein, weil es alsdann leichter ist, ihn vollständig vom Einfach-Chlorquecksilber zu befreien, welches letztere eine sehr giftige Wirkung auf den thierischen Organismus ausübt.

Auf nassem Wege erhält man das Halb-Chlorquecksilber krystallisirt, wenn man in eine Lösung von Einfach-Chlorquecksilber schweflige Säure leitet und die Flüssigkeit erwärmt, wobei perlmutterglänzende Blättchen sich abscheiden.

Der Calomel ist nur äusserst wenig in Wasser löslich; eine Lösung von 1 Thl. Chlorwasserstoffsäure in 250000 Thln. Wasser wird durch salpetersaures Quecksilberoxydul noch merklich getrübt. Seine Dampfdichte beträgt 8,15.

Der Calomel wird in der Medicin als ein kräftiges Heilmittel häufig angewendet.

668. Einfach-Chlorquecksilber (Quecksilberchlorid), HgCl. Man kann diese Verbindung durch Auflösen von Quecksilber in Königswasser, wenn dieses überschüssige Chlorwasserstoffsäure enthält, darstellen. Man reinigt die zuerst gebildeten Krystalle durch Auflösen in kochendem Wasser, woraus sie sich beim Erkalten wieder in Krystallnadeln abscheiden. Im Grossen bereitet man den Sublimat durch Erhitzen eines Gemenges von schwefelsaurem Quecksilberoxyd und Kochsalz in einer Retorte oder einer Glasflasche, die man im Sandbad erhitzt; das Einfach-Chlorquecksilber sublimirt in die kälteren

Theile des Glases. Man muss diese Operation unter einem gut ziehenden Rauchfang vornehmen, weil die Dämpfe des Sublimats sehr giftig auf den Organismus wirken. Gewöhnlich enthält das schwefelsaure Quecksilberoxyd etwas Quecksilberoxydulsalz, und dieses würde beim Erhitzen mit Kochsalz Calomel liefern; man vermeidet dies durch Zusatz von wenig Manganhyperoxyd zu der Mischung. Der Sublimat schmilzt in einer unter dem Siedepunkte desselben liegenden Temperatur, und wenn man daher zuletzt das Feuer verstärkt, so erleidet das schon sublimirte Chlorquecksilber eine beginnende Schmelzung und wird dadurch dichter. Nach dem Erkalten zerschlägt man das Glasgefäss und erhält hierdurch einen Kuchen von Sublimat.

Das Einfach-Chlorquecksilber ist farblos, von 5,4 specif. Gewicht. Es schmilzt bei etwa 265° C., siedet gegen 295° C. Sein Dampf ist farblos, von 9,38 Dichtigkeit.

Der Sublimat löst sich in 16 Thln. kaltem und in 3 Thln. kochendem Wasser auf; in Alkohol ist er leichter löslich und bedarf zur Lösung nur $2\frac{1}{3}$ Thle. kalten und $1\frac{1}{2}$ Thle. kochenden Alkohol. Auch in Aether ist er leicht löslich, und zwar in 3 Thln. kaltem Aether.

Das Einfach-Chlorquecksilber löst sich in wässeriger Chlorwasserstoffsäure, namentlich in der Wärme, in reichlicher Menge auf, so dass die Lösung beim Erkalten gesteht.

Der Sublimat wird in dem Laboratorium häufig zur Darstellung anderer Chlormetalle angewendet; wir haben (604.) gesehen, dass man durch Destillation von 5 Thln. Sublimat mit 1 Thl. Zinnfeile Zweifach-Chlorzinn darstellt. Mehrere Stoffe entziehen ihm auch auf nassem Wege einen Theil seines Chlors und verwandeln ihn in Halb-Chlorquecksilber; diese Zersetzungen finden besonders im Sonnenlicht statt.

Der Sublimat wird in der Medicin zuweilen angewendet, bedarf aber wegen seiner giftigen Wirkung einer vorsichtigen Behandlung. Man hat ihn mit grossem Erfolg zum Schutze des Holzes gegen Fäulniss und gegen Insectenfrass benutzt. Zur Vertreibung der Wanzen aus dem Holz der Betten bestreicht man es mit einer verdünnten Sublimatlösung; anatomische Präparate, oder überhaupt die Gegenstände in naturhistorischen Sammlungen, werden durch Befeuchten mit Sublimatlösung vor der raschen Zerstörung geschützt.

Ammoniak bewirkt in der Lösung des Sublimats einen weissen Niederschlag, der eine veränderliche Zusammensetzung

besitzt. Fällt man eine Sublimatlösung durch Zusatz eines geringen Ueberschusses von Ammoniak, so fällt ein weisses leichtes Pulver nieder, das beim Erhitzen nicht schmilzt (unschmelzbarer weisser Präcipitat). Seiner Zusammensetzung, NHg_2H_2Cl, zufolge kann es mit Chlorammonium verglichen werden, nur enthält es statt 2 Aeq. Wasserstoff 2 Aeq. Quecksilber.

Man kann es daher als die Chlorverbindung von Bimercurammonium, Hg_2H_2N, betrachten und Chlorbimercurammonium nennen. Es ist das nach den neueren Pharmacopöen officinelle Präparat, während man früher gewöhnlich die folgende Verbindung in den Apotheken bereitete.

Ein anderer weisser Präcipitat wird durch Zusatz von kohlensaurem Kali zu der Mischung der Lösungen gleicher Theile Sublimat und Salmiak als ein weises Pulver erhalten, das beim Erhitzen zu einer gelblichen Flüssigkeit schmilzt (schmelzbarer Präcipitat). Seine Zusammensetzung wird durch die Formel $NHgH_3Cl$ ausgedrückt, die gleichfalls derjenigen des Chlorammoniums entspricht, wenn man darin 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. Quecksilber ersetzt denkt. Man kann ihn daher Chlormercurammonium nennen.

Verbindungen des Quecksilbers mit Jod.

669. Beim Vermischen der Lösungen von Einfach-Chlorquecksilber und Jodkalium entsteht ein anfangs gelber, sehr schnell roth werdender Niederschlag von Einfach-Jodquecksilber, HgJ. Diese Verbindung wird von einer warmen Jodkaliumlösung in reichlicher Menge aufgenommen und beim Erkalten scheidet sich ein Theil des Einfach-Jodquecksilbers wieder in schönen rothen Krystallen (Quadratoctaëdern) ab. Beim Erhitzen verändert das rothe Jodquecksilber seine Farbe und wird gelb gefärbt; bei stärkerem Erhitzen schmilzt es zu einer gelben Flüssigkeit und sublimirt in schönen gelben rhombischen Krystallen. Berührt man einen solchen Krystall mit einer Nadel, so wird er augenblicklich roth, und die rothe Färbung theilt sich allmälig der ganzen Masse mit. Es erfolgt hierbei nicht nur eine Veränderung in der Färbung, sondern auch in der Krystallform, denn die beiden isomeren Modificationen des Einfach-Jodquecksilbers besitzen verschiedene Krystallgestalten. Es ist in Wasser unlöslich, wird aber von Weingeist aufgelöst.

Das Halb-Jodquecksilber, Hg_2J, wird als schmutzig grüner Niederschlag aus einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul auf Zusatz von Jodkalium erhalten. Beim schnellen Erhitzen kann man es ohne Veränderung sublimiren, aber wenn es längere Zeit einer mässigen Hitze ausgesetzt wird, zersetzt es sich in Einfach-Jodquecksilber und metallisches Quecksilber.

Cyanquecksilber: Hg Cy.

670. Es giebt nur eine einzige Verbindung des Quecksilbers mit Cyan, welche dem Quecksilberoxyd entsprechend zusammengesetzt ist. Man stellt dieselbe durch Auflösen von Quecksilberoxyd in verdünnter Cyanwasserstoffsäure dar, oder auch durch Kochen von 2 Thln. Berlinerblau mit 1 Thl. Quecksilberoxyd und 8 Thln. Wasser. Aus der kochend filtrirten Lösung scheiden sich beim Erkalten weisse, prismatische Krystalle von wasserfreiem Cyanquecksilber ab, deren Formel $Hg\,Cy = Hg\,C_2\,N$ ist. Bei der letzteren Bereitungsweise enthält die Flüssigkeit häufig etwas Eisen gelöst, was man durch Kochen mit etwas Quecksilberoxyd ausfällen kann. Man kann auch das Cyanquecksilber durch Kochen von 2 Thln. Ferrocyankalium mit 3 Thln. schwefelsaurem Quecksilberoxyd und 15 bis 20 Thln. Wasser darstellen. Beim Erkalten krystallisirt aus der Flüssigkeit Cyanquecksilber.

Quecksilberlegirungen oder Amalgame.

671. Das Quecksilber verbindet sich mit sehr vielen Metallen zu den sogenannten Amalgamen, die bei vorherrschendem Quecksilber flüssig, bei geringerem Gehalt daran fest sind. Schon die Gegenwart einer sehr kleinen Menge eines fremden Metalls reicht aus, um die flüssige Beschaffenheit des Quecksilbers, sowie seine anderen physikalischen Eigenschaften bedeutend zu verändern.

Die Amalgame können zum Theil unmittelbar durch Zusammenbringen der Metalle mit Quecksilber dargestellt werden (Silber, Gold, Kupfer, Blei u. a.), wobei man das nicht in

Verbindung getretene Quecksilber durch Handschuhleder abpresst, und durch starkes Auspressen des Rückstandes das freie Quecksilber möglichst zu entfernen sucht. Andere Metalle (z. B. Eisen), welche sich mit Quecksilber nicht amalgamiren, erhält man durch Einbringen von Kaliumamalgam in neutrale Metalllösungen (z. B. Eisenvitriollösung) oder durch Elektrolyse, wobei Quecksilber den negativen Pol bildet.

Das Quecksilber verbindet sich mit Kalium und Natrium unter Wärmeentwickelung zu halbflüssigen Amalgamen, welche Wasser zersetzen. Die Amalgame des Bleies und Zinns besitzen eine je nach dem Verhältniss der Metalle wechselnde Consistenz. Macht man diese Amalgame durch Erwärmen flüssig, und lässt sie hierauf langsam erkalten, so scheiden sich Krystalle eines festen Amalgames ab, worin Quecksilber und Zinn oder Blei in äquivalenten Verhältnissen zusammen venbunden sind. In der Natur kommen verschiedene Silberamalgame in Krystallen vor. In der Hitze werden die Amalgame zersetzt und das Quecksilber verflüchtigt sich vollständig.

Die Folie der Spiegel ist ein Zinnamalgam.

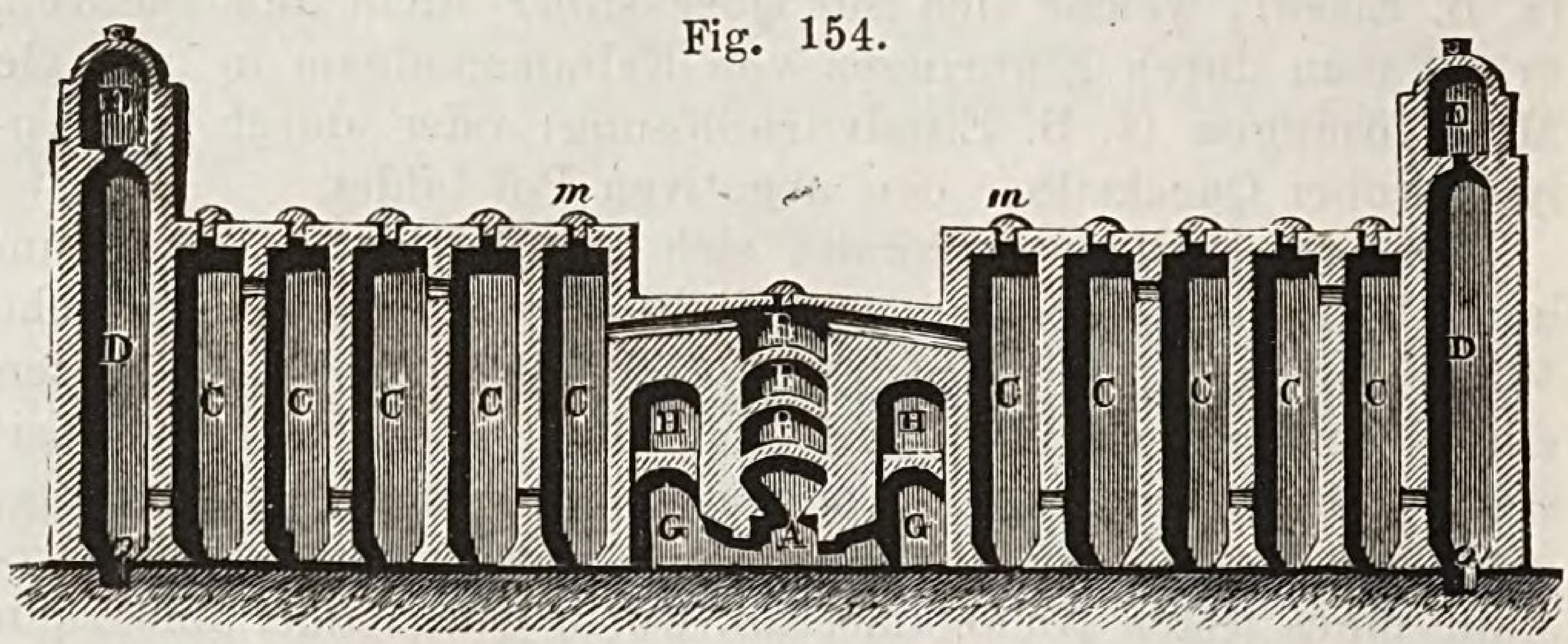
Metallurgie des Quecksilbers.

672. Das Schwefelquecksilber oder der Zinnober ist das gewöhnlichste Quecksilbererz. Die Bergwerke von Almaden in Spanien und die von Idria in Illyrien liefern fast sämmtliches in den Gewerben verwendete Quecksilber.

Man bringt das Quecksilbererz in grosse, gemauerte und gewölbte Kammern mit vielen Oeffnungen, wodurch der Luft freier Zutritt gestattet wird; das Erz wird hierin im Flammfeuer erhitzt; der Sauerstoff der Luft verbrennt alsdann den Schwefel zu schwefliger Säure, während das metallische Quecksilber frei wird und sich verflüchtigt. Alle Gase und Dämpfe werden durch eine Reihe gemauerter Canäle geleitet, in welchen das Quecksilber sich verdichtet, und woraus es dann durch Rinnen in ein gemeinsames Behälter abfliesst. Fig. 154 (a. f. S.) zeigt die Einrichtung des in Idria angewendeten Ofens. Die Erze werden auf die durchbrochenen Gewölbe *B*, *B*, *B* gebracht,

wo sie von der überschüssiges Sauerstoffgas enthaltenden Flamme des auf dem Rost *A* entzündeten Brennmaterials erhitzt werden. Die Quecksilberdämpfe gehen mit den Verbren-

Fig. 154.



nungsgasen in die Reihe von Kammern *C*, worin das Quecksilber sich verdichtet, während die Gase durch den Schornstein *D*, *E* entweichen. Das verdichtete Quecksilber fliesst durch Rinnen in ein gemeinsames Behälter. In Almaden hat man statt der gemauerten Canäle mehrere Reihen thönerner, birnförmiger Vorlagen, Aludeln genannt (Fig. 155), welche in einander gesteckt sind, und so gleichsam eine einzige, lange, geneigte Röhre bilden. In diesen Aludeln verdichtet sich das Quecksilber und fliesst in ein gemeinsames Behälter.

Fig. 155.



Silber.

Aequivalent: Ag = 108,0.

673. Das Silber der Silbermünzen und der Silberarbeiter ist nicht rein, sondern enthält stets eine gewisse Menge von Kupfer. Zur Darstellung von reinem Silber löst man das gewöhnliche kupferhaltige Silber in Salpetersäure auf und zersetzt die Lösung mit Chlornatrium, wodurch das Silber als unlösliches Chlorsilber gefällt wird, während die anderen Metalle gelöst bleiben. Das Chlorsilber wird ausgewaschen, ge-

trocknet, und 100 Thle. desselben werden mit 70 Thln. Kreide und 4 oder 5 Thln. gepulverter Kohle vermengt. Diese Mischung wirft man in kleinen Portionen in einen zum Rothglühen erhitzten hessischen Tiegel, wobei Kohlenoxyd entweicht und Chlorcalcium und metallisches Silber hinterbleiben. Nach dem Erkalten findet man das Silber auf dem Boden des Tiegels, bedeckt mit einer Schlacke von Chlorcalcium.

Das Silber ist vor allen anderen Metallen durch seine schön weisse Farbe und starken Metallglanz ausgezeichnet, der an der Luft sich nicht verändert, wenn diese nicht schwefelhaltige Dämpfe enthält. Die Dichtigkeit des Silbers beträgt 10,5. Es ist härter als Gold, aber weicher als Kupfer, und durch Zusatz einer geringen Menge des letzteren Metalls wird seine Härte bedeutend vermehrt. Das Silber ist nach dem Gold das dehnbarste Metall; es lässt sich zu äusserst dünnen Blättchen ausschlagen und zu sehr feinen Drähten ausziehen. Es besitzt auch eine bedeutende Festigkeit, denn ein 2 Millimeter dicker Draht bricht erst bei einer Belastung von 85 Kilogrammen. Das Silber schmilzt in der Weissglühhitze, und man schätzt die Temperatur, bei der dies geschieht, auf 1000^0 des Luftthermometers. In der Hitze des Essenfeuers entwickelt es merkliche Dämpfe, und es verflüchtigt sich schnell in der stärksten Hitze, welche man zwischen den zwei Kohlenspitzen einer starken galvanischen Batterie hervorbringen kann.

Das Silber verbindet sich bei der gewöhnlichen Temperatur nicht mit Sauerstoff, und geht auch in höherer Temperatur mit demselben keine beständige Verbindung ein. Bleibt aber das reine geschmolzene Silber längere Zeit mit Luft in Berührung, so absorbirt es eine beträchtliche Menge von Sauerstoff, welche es beim Erkalten und Erstarren wieder abgiebt. Das sich entwickelnde Gas schleudert hierbei häufig einen Theil des Silbers aus dem Tiegel. Diese Absorption von Sauerstoff lässt sich durch folgenden Versuch nachweisen. Man schmilzt in einem hessischen Tiegel eine nicht zu kleine Menge reinen Silbers (wenigstens 1 Pfd.), wirft auf das geschmolzene Metall allmälig Salpeter, durch dessen Zersetzung das Silber sich eine Zeitlang in einer Atmosphäre von reinem Sauerstoff befindet. Nach Zusatz des Salpeters erhält man das Silber im offenen Tiegel noch eine halbe Stunde geschmolzen, nimmt den Tiegel mit einer Zange aus dem Feuer und giesst das flüssige Metall in ein mit Wasser gefülltes Becherglas, auf dessen Boden man eine Porcellanschale gestellt hat. Sowie das

Silber durch das Wasser erkaltet und fest wird, entwickeln sich aus ihm eine Menge von Gasblasen, die man in einer übergestürzten, mit Wasser gefüllten Glasglocke auffängt und als Sauerstoffgas erkennt. Man hat gefunden, dass das Silber in dieser Weise sein 22faches Volum Sauerstoffgas absorbiren kann. Die Gegenwart einer kleinen Menge fremder Metalle hebt diese Eigenschaft des Silbers auf.

Das Silber oxydirt sich nicht in der Rothglühhitze, auch nicht bei Gegenwart von Alkalihydraten oder salpetersauren Alkalien. Man wendet daher Silbertiegel an, so oft man bei chemischen Analysen Körper mit Kalihydrat oder Salpeter zu schmelzen nöthig hat, wovon Platintiegel stark angegriffen werden. Die Silbertiegel leiden dagegen beim Schmelzen mit kieselsauren Alkalien, weil sich kieselsaures Silberoxyd bildet, welches die geschmolzene Masse gelb färbt.

Das Silber wird von wässeriger Chlorwasserstoffsäure sehr wenig angegriffen, und nur das feinzertheilte Metall verwandelt sich beim Kochen mit Chlorwasserstoffsäure zum Theil in Chlorsilber. Verdünnte Schwefelsäure greift das Silber nicht an, aber die concentrirte Schwefelsäure bildet in der Wärme, unter Entwickelung von schwefliger Säure, leicht schwefelsaures Silberoxyd. Durch verdünnte Salpetersäure wird das Silber leicht bei gewöhnlicher Temperatur, unter Entbindung von Stickstoffoxydgas, in salpetersaures Silberoxyd verwandelt. Die Schwefelwasserstoffsäure wird bei gewöhnlicher Temperatur von Silber zersetzt, wenn Luft zugegen ist: ein glänzendes Silberblech schwärzt sich leicht in einer Lösung von Schwefelwasserstoff und überzieht sich mit einer Haut von schwarzem Schwefelsilber. Das Silber wird schon in der Kälte von Chlor, Brom und Jod angegriffen.

Verbindungen des Silbers mit Sauerstoff.

674. Man kennt jetzt drei Oxydationsstufen des Silbers:

1) Silberoxydul, $Ag_2 O$;
2) Silberoxyd, $Ag O$;
3) Silberhyperoxyd, $Ag O_2$.

Von diesen Verbindungen bietet hauptsächlich das Silberoxyd, $Ag O$, Interesse dar.

Versetzt man eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd mit überschüssiger Kalilauge, so scheidet sich Silberoxyd als hellbrauner Niederschlag ab, der beim Trocknen dunkler wird. Das Silberoxyd zerfällt in der Hitze leicht in metallisches Silber und Sauerstoff; dasselbe geschieht schon bei gewöhnlicher Temperatur im Sonnenlicht. Das Silberoxyd löst sich in geringer Menge in Wasser auf, welches dadurch einen metallischen Geschmack und alkalische Reaction erhält. Es ist eine starke Basis, welche sich selbst mit den schwächsten Säuren vereinigt, aber auch die stärksten Säuren vollständig neutralisirt; das salpetersaure Silberoxyd verhält sich z. B. gegen Lackmustinctur ganz neutral.

Bei der Elektrolyse einer concentrirten Lösung von salpetersaurem Silberoxyd scheidet sich am positiven Pol (wenn dieser aus einem Platindraht besteht) Silberhyperoxyd, $Ag\,O_2$, in spröden, metallglänzenden, schwarzen Octaëdern ab. Dieselbe Verbindung erhält man durch Einwirkung von Ozon (102.) auf feuchtes Silberblech.

Silberoxyd-Ammoniak.

675. Das Silberoxyd verwandelt sich beim Digeriren mit concentrirtem wässerigem Ammoniak in ein schwarzes, äusserst leicht und heftig verpuffendes Pulver. Dieselbe Verbindung kann man auch durch Zusatz von Kalilauge zu der Lösung eines Silbersalzes in überschüssigem Ammoniak darstellen. Diese Verbindung, welche man Berthollet's Knallsilber nennt, verpufft mit der grössten Leichtigkeit, und muss daher vorsichtig behandelt werden. In trocknem Zustande explodirt es schon bei der Berührung mit einer Federfahne, und unter Wasser beim Erhitzen auf 100° C. Die Zusammensetzung dieser Verbindung konnte, wegen ihrer leichten Explodirbarkeit, noch nicht ermittelt werden; wahrscheinlich ist ihre Formel $Ag\,O\,.\,N\,H_3$.

Silberoxydsalze.

676. Das Silberoxyd ist, wie schon erwähnt wurde, eine starke Basis, welche die Wirkung der stärksten Säuren auf die Lackmustinctur aufzuheben vermag. Die Silberoxydsalze sind farblos, wenn die Säure keine ihr eigenthümliche Farbe besitzt. Die löslichen Silberoxydsalze stellt man durch Auflösen von kohlensaurem Silberoxyd in Säuren dar; die unlöslichen Salze werden durch doppelte Zersetzung aus dem salpetersauren Silberoxyd bereitet. Das salpetersaure Silberoxyd selbst erhält man einfach durch Auflösen von metallischem Silber in verdünnter Salpetersäure. Die Silberoxydsalze besitzen einen unangenehmen Metallgeschmack und sind sehr giftig. Alle Silberoxydsalze schwärzen sich am Sonnenlicht, indem sie eine Zersetzung erleiden, in welcher metallisches Silber ausgeschieden wird. Die löslichen Silberoxydsalze zeigen folgende charakteristische Reactionen.

Kali- und Natronlauge fällen aus ihnen braunes, in überschüssigem Alkali unlösliches Silberoxyd. Auch Ammoniak bewirkt in den neutralen Lösungen der Silberoxydsalze anfänglich einen braunen Niederschlag, aber dieser löst sich auf Zusatz von mehr Ammoniak vollständig wieder auf. Enthält die Lösung dagegen eine hinlängliche Menge von freier Säure, so entsteht auf Zusatz von Ammoniak gar kein Niederschlag, weil sich ein durch Ammoniak nicht zersetzbares Doppelsalz von Silberoxyd und Ammoniak bildet. Kohlensaures Kali oder Natron fällen schmutzig weisses kohlensaures Silberoxyd, das in überschüssigem kohlensaurem Alkali sich nicht löst. Auch auf Zusatz von kohlensaurem Ammoniak entsteht derselbe Niederschlag, aber er verschwindet wieder durch einen Ueberschuss von kohlensaurem Ammoniak oder kaustischem Ammoniak. Das Silberoxyd und das kohlensaure Silberoxyd zersetzen sich beim Erhitzen leicht, und hinterlassen dabei eine schwammige Masse von metallischem Silber, welches durch Druck oder Schlag sich in zusammenhängendes, dichtes Silber verwandeln lässt.

Schwefelwasserstoffsäure bewirkt einen schwarzen Niederschlag von Schwefelsilber; Schwefelammonium giebt denselben

Niederschlag, welcher in überschüssigem Schwefelammonium unlöslich ist.

Ferrocyankalium giebt einen weissen, Ferridcyankalium einen rothbraunen Niederschlag.

Chlorwasserstoffsäure und alle löslichen Chlormetalle bringen in Silberlösung einen weissen Niederschlag von Chlorsilber hervor, der beim Schütteln sich leicht zu einer käseartigen Masse vereinigt. Der Niederschlag ist in Salpetersäure ganz unlöslich, löst sich aber in Ammoniak leicht auf. Sättigt man das Ammoniak mit einer Säure, so schlägt sich das Chlorsilber wieder nieder. Der Niederschlag schwärzt sich am Lichte rasch und nimmt dabei zuerst eine violette Färbung an. Er unterscheidet sich schon hierdurch leicht von dem Halb-Chlorquecksilber, Hg_2Cl, welches sich aus den Quecksilberoxydullösungen auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure niederschlägt und sehr lange weiss bleibt. In Berührung mit einem Eisen- und Zinkblech zersetzt sich das feuchte Chlorsilber unter Freiwerden von Silber.

Die löslichen Jodmetalle bewirken in Silberlösungen einen gelblich weissen Niederschlag von Jodsilber, das in einem grossen Ueberschuss von Salpetersäure oder von Ammoniak sich nur schwer löst.

Das Silber wird aus seinen Lösungen durch viele Metalle, namentlich durch Eisen, Zink und Kupfer, in metallischem Zustande abgeschieden, wobei sich eine entsprechende Menge des anderen Metalls auflöst. Auch das Quecksilber bewirkt diese Abscheidung des Silbers, aber das niederfallende Silber vereinigt sich mit dem Quecksilber und verwandelt dieses allmälig in ein festes Amalgam, das in langen glänzenden Krystallnadeln die Flüssigkeit durchzieht. Diese Krystallisation nennt man Dianenbaum; um ihn darzustellen, bringt man gewöhnlich in eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd Quecksilber, welches schon $1/_6$ seines Gewichts Silber enthält.

Salpetersaures Silberoxyd.

677. Das Silber löst sich leicht in Salpetersäure auf; beim Verdampfen der Lösung krystallisirt salpetersaures Silberoxyd, $AgO . NO_5$, in grossen farblosen Blättern (rhombischen Krystallen) aus. Gewöhnlich stellt man das salpetersaure Silberoxyd in den Laboratorien durch Auflösen grober Silbermünzen, welche jetzt meistens $1/_{10}$ ihres Gewichts Kupfer ent-

halten, dar, und erhält anfangs eine blau gefärbte Lösung, worin gleichzeitig salpetersaures Silberoxyd und salpetersaures Kupferoxyd enthalten sind. Man verdampft die Lösung zur Trockne und erhitzt den Rückstand in einer Porcellanschale zum Schmelzen. Das salpetersaure Silberoxyd schmilzt noch unter der Rothglühhitze, einer Temperatur, in welcher das salpetersaure Kupferoxyd schon unter Entwickelung rother Dämpfe in Kupferoxyd zersetzt wird. Man erhält diese Temperatur, so lange noch Gasblasen sich entwickeln, und kann ausserdem die vollständig stattgefundene Zersetzung des salpetersauren Kupferoxyds leicht erkennen, wenn man von Zeit zu Zeit mit einem Glasstab ein wenig von der Masse herausnimmt, sie in Wasser löst und die filtrirte Flüssigkeit mit überschüssigem Ammoniak versetzt. Färbt sich hierbei die Flüssigkeit nicht blau, so ist man sicher, dass alles salpetersaure Kupferoxyd zerstört ist. Man löst alsdann die Masse in Wasser auf, und scheidet das Kupferoxyd durch Filtration ab.

Man kann auch das in der Lösung enthaltene Kupferoxyd durch Zusatz von Silberoxyd ausscheiden. Nachdem man die Lösung der gemengten salpetersauren Salze zur Entfernung der überschüssigen Säure zur Trockne verdampft hat, löst man den Rückstand wieder in Wasser auf, nimmt $^1/_5$ der Flüssigkeit für sich, und fällt diese mit Kali. Es scheiden sich hierbei Silberoxyd und Kupferoxyd ab, die man mit kaltem Wasser auswäscht, und hierauf mit den übrigen $^4/_5$ der Lösung kocht. Das Silberoxyd scheidet das Kupferoxyd vollständig ab, und die Flüssigkeit hält nur salpetersaures Silberoxyd gelöst; der Niederschlag enthält nach dem Kochen Kupferoxyd und nur sehr wenig Silberoxyd.

Das salpetersaure Silberoxyd wird in den Laboratorien auch häufig aus Chlorsilber dargestellt, welches letztere bei der Ausführung von Mineralanalysen in grosser Menge gewonnen wird. Man kann das Silber aus dem Chlorsilber durch Erhitzen mit einem Gemenge von Kreide und Kohle, wie (673.) beschrieben wurde, darstellen; gewöhnlich begnügt man sich aber damit, ein Zinkblech in Chlorsilber zu stellen und es mit Wasser zu übergiessen, zu dem man einige Tropfen Chlorwasserstoffsäure gesetzt hat. Das Chlorsilber zersetzt sich hierbei allmälig, und nach einiger Zeit hat es sich gänzlich in metallisches Silber verwandelt. Man wäscht dieses mit angesäuertem Wasser ab und löst es endlich in verdünnter Salpetersäure auf.

Das salpetersaure Silberoxyd löst sich in seinem gleichen Gewicht kalten Wassers auf, bedarf aber nur halb so viel kochendes Wasser zur Lösung. Es löst sich in 4 Thln. kochendem Alkohol. Das salpetersaure Silberoxyd schmilzt schon unter der Rothglühhitze und erstarrt beim Erkalten zu einer Krystallmasse. Beim stärkeren Erhitzen zersetzt es sich; anfangs entweicht nur Sauerstoffgas und das Salz verwandelt sich in salpetrigsaures Silberoxyd, $AgO . NO_3$; in stärkerer Hitze wird auch dieses unter Entwickelung von Sauerstoff und Stickstoff zersetzt, so dass zuletzt nur metallisches Silber hinterbleibt.

Das geschmolzene salpetersaure Silberoxyd wird in der Chirurgie sehr häufig zum Aetzen der Wunden angewendet; man nennt es in diesem Falle Höllenstein, und bringt es gewöhnlich in Form von Stängelchen, indem man das geschmolzene Salz in eine eiserne Form giesst. Diese Stängelchen sind meistens auf der Oberfläche schwarz, weil das salpetersaure Silberoxyd oberflächlich durch die Wand der Form eine Zersetzung erlitten hat.

Das salpetersaure Silberoxyd wird im Sonnenlicht etwas zersetzt; dies geschieht schnell bei Gegenwart organischer Stoffe. Ein Tropfen der Lösung von salpetersaurem Silberoxyd bringt auf der Haut einen schwarzen Fleck hervor, der nach einiger Zeit ganz schwarz wird, und erst nach langer Zeit verschwindet. Durch eine Auflösung von Cyankalium oder unterschwefligsaurem Natron kann man denselben rasch wegnehmen.

Man wendet diese Eigenschaft des salpetersauren Silberoxyds zum Zeichnen der Leinwand sehr häufig an (chemische Tinte). Man bestreicht die zu zeichnende Stelle der Leinwand zuerst mit Gummiwasser, das durch ein wenig kohlensaures Natron alkalisch gemacht ist, trocknet und glättet die Stelle. Man beschreibt diese Stelle hierauf mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, die man auch mit wenig Gummi versetzt hat, und setzt sie hierauf der Einwirkung des Sonnenlichtes aus. Die schnell hervortretenden Schriftzüge widerstehen dem gewöhnlichen Waschen und Bleichen, lassen sich aber durch Cyankalium wegnehmen.

Schwefelsaures Silberoxyd: $AgO . SO_3$.

678. Man stellt das schwefelsaure Silberoxyd durch Erhitzen von metallischem Silber mit concentrirter Schwefelsäure

dar; es entweicht schweflige Säure, und es hinterbleibt ein weisses, krystallinisches Pulver von schwefelsaurem Silberoxyd. Man kann dasselbe Salz auch durch Vermischen der concentrirten kochenden Lösung von salpetersaurem Silberoxyd mit Schwefelsäure oder schwefelsaurem Natron darstellen; das schwefelsaure Silberoxyd schlägt sich hierbei in Gestalt kleiner prismatischer Krystalle nieder. Es sind rhombische, mit dem wasserfreien schwefelsauren Natron isomorphe Krystalle. Es ist sehr schwer löslich, denn kochendes Wasser löst kaum 1 Proc. davon auf.

Kohlensaures Silberoxyd.

679. Das kohlensaure Silberoxyd, $AgO . CO_2$, wird aus salpetersaurem Silberoxyd auf Zusatz von kohlensaurem Natron als ein weisser Niederschlag erhalten, der sich am Licht schnell schwärzt und in der Hitze leicht zersetzt wird.

Schwefelsilber.

680. Das Silber verbindet sich beim Erhitzen direct mit Schwefel; der überschüssige Schwefel destillirt ab, und wenn man die Hitze bis zum Rothglühen steigert, schmilzt das Schwefelsilber und erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse. Die Zusammensetzung des Schwefelsilbers entspricht der des Silberoxyds: es besitzt daher die Formel AgS. Es kommt in der Natur in Formen des regulären Systems als Silberglanz (Glaserz) krystallisirt vor.

Man erhält dieselbe Verbindung auf nassem Wege, wenn man ein Silberoxydsalz durch Schwefelwasserstoff oder ein Schwefelalkalimetall fällt. Auch das metallische Silber zersetzt die Schwefelwasserstoffsäure schon in der Kälte, namentlich bei Gegenwart von Luft und Wasser, und seine Oberfläche überzieht sich mit einer schwarzen Schicht von Schwefelsilber. Aus diesem Grunde schwärzt sich das Silber so leicht an den Orten, wo schwefelhaltige Ausdünstungen sich entwickeln, und silbernes Geschirr wird schwarz, wenn man Speisen, aus welchen sich Schwefelwasserstoff entwickelt, z. B. Eier, in ihnen erhitzt.

Das Schwefelsilber verbindet sich mit sehr vielen Schwefelmetallen, namentlich mit elektronegativen, wie Schwefelantimon oder Schwefelarsen. In der Natur kommen mehrere dieser Verbindungen krystallisirt vor.

Das Rothgiltigerz (Silberblende) ist ein im hexagonalen System krystallisirtes diamantglänzendes, rothes Mineral, welches Schwefelsilber in Verbindung mit Schwefelarsen oder Schwefelantimon enthält. Die Zusammensetzung des lichten Rothgiltigerzes entspricht der Formel $3\,Ag\,S \cdot As\,S_3$, das dunkle Rothgiltigerz ist dagegen $3\,AgS \cdot Sb\,S_3$.

Haloïdsalze des Silbers.

Chlorsilber.

681. Man kennt nur eine und zwar die dem Silberoxyd entsprechende Verbindung des Silbers mit Chlor, $Ag\,Cl$, und stellt sie durch Vermischen der Lösungen von salpetersaurem Silberoxyd mit Chlorwasserstoffsäure oder Chlornatrium dar. Das Chlorsilber schlägt sich hierbei in weissen, käseartigen Flocken nieder, welche sich leicht beim Schütteln zusammenballen, besonders wenn die Flüssigkeit freie Salpetersäure enthält. Das Chlorsilber ist in Wasser und verdünnter Salpetersäure unlöslich, es löst sich aber in Chlorwasserstoffsäure und den Lösungen der Chloralkalimetalle in merklicher Menge auf.

Concentrirte Chlorwasserstoffsäure löst beim Kochen eine ansehnliche Menge von Chlorsilber auf, und beim Erkalten scheidet sich ein Theil davon wieder in kleinen octaëdrischen Krystallen ab. In Ammoniak löst es sich leicht auf; beim Stehen an der Luft verliert die Lösung allmälig das Ammoniak und scheidet octaëdrische Krystalle von Chlorsilber ab, welche häufig eine ziemlich beträchtliche Grösse erreichen. Sättigt man die ammoniakalische Lösung mit Salpetersäure, so scheidet sich das Chlorsilber wieder ab. Das Chlorsilber wird auch von den Lösungen der unterschwefligsauren Alkalien in ansehnlicher Menge aufgenommen.

Das Chlorsilber schmilzt bei etwa 260° C. zu einer gelben Flüssigkeit, und erstarrt beim Erkalten wieder zu einer durchscheinenden hornartigen Masse, welche sich mit dem Messer schneiden lässt. In der Rothglühhitze verdampft das Chlorsilber merklich, doch ist es nicht flüchtig genug, als dass man es destilliren könnte. Es schwärzt sich im Sonnenlichte rasch; ist das Chlorsilber hierbei fein zertheilt in Wasser aufgeschwemmt, so wird Sauerstoff frei, und die Flüssigkeit enthält nach einiger Zeit Chlorwasserstoffsäure. Aus trocknem Chlorsilber wird hierbei Chlor frei. Behandelt man die schwarz gewordene Masse mit Ammoniak, so löst sich das unverändert gebliebene Chlorsilber auf, und es hinterbleibt feinzertheiltes und daher schwarzes metallisches Silber.

Das Chlorsilber (Hornsilber) kommt zuweilen in der Natur krystallisirt vor; es stellt perlgraue Würfel oder Octaëder dar.

Bromsilber.

682. Das Bromsilber, AgBr, stellt man, ähnlich wie das Chlorsilber, durch Vermischen der Lösungen von salpetersaurem Silberoxyd und Bromkalium dar; es schlägt sich in weissen, schwach gelblich gefärbten Flocken nieder, ist unlöslich in Wasser und Salpetersäure, wird aber von Ammoniak oder wässerigen unterschwefligsauren Alkalien leicht aufgenommen. Durch Chlor wird das Bromsilber leicht in Chlorsilber verwandelt. Das Bromsilber ist als ein Mineral in Mexiko gefunden worden.

Jodsilber.

683. Aus einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd scheidet sich auf Zusatz von Jodkalium ein gelblich weisser Niederschlag von Jodsilber, AgJ, ab. Das Jodsilber ist unlöslich in Wasser und in verdünnter Salpetersäure. Auch Ammoniak löst nur wenig davon auf, wodurch man es leicht von Brom- oder Chlorsilber unterscheiden kann. Durch Chlor wird es in der Wärme zersetzt und Jod frei gemacht, aber durch Chlorwasserstoffsäure wird es nicht in Chlorsilber verwandelt. Im Gegentheil zersetzt Jodwasserstoffsäure das Chlorsilber und macht Chlorwasserstoffsäure frei. Auch das metallische Silber wird durch Jodwasserstoffsäure, unter Entwickelung von Wasserstoffgas in Jodsilber verwandelt. Es schmilzt noch unter der Rothglühhitze. Das Jod-

silber verändert sich im Licht weniger rasch als das Chlorsilber und schwärzt sich erst nach längerer Zeit, nachdem es zuvor eine braune Farbe angenommen hat. In einer Lösung von Jodkalium löst sich das Jodsilber in beträchtlicher Menge auf, und beim Verdunsten der Flüssigkeit scheidet sich ein Doppelsalz, $AgJ + KJ$, in Krystallen aus. Man hat das Jodsilber in verschiedenen Silbererzen krystallisirt gefunden.

Cyansilber.

684. Aus Silberoxydlösungen wird durch Cyankalium oder Blausäure Cyansilber, $Ag Cy$, in weissen, käseartigen Flocken gefällt. In verdünnter Salpetersäure ist es unlöslich, von concentrirter Säure wird es nur schwierig gelöst. Dagegen lösen wässeriges Ammoniak oder Cyankalium den Niederschlag leicht auf; in letzterem Falle unter Bildung eines Doppelsalzes, $Ag Cy + K Cy$, welches beim Abdampfen in regulären Octaëdern krystallisirt erhalten wird.

Legirungen des Silbers.

685. Das Silber wird nur selten in reinem Zustande angewendet, weil es zu weich ist, so dass die daraus gefertigten Gegenstände sich leicht abnutzen und ihre feinen Umrisse verlieren würden. Gewöhnlich wird das Silber mit Kupfer legirt, wodurch es bedeutend an Härte zunimmt. Der Gehalt an Kupfer kann bei diesen Legirungen schon ziemlich bedeutend sein, ohne dass sie eine gelbliche Farbe annehmen; wenn sie nicht mehr als $^1/_8$ Kupfer enthalten, sind sie noch ziemlich weiss. Das mit Kupfer legirte Silber besitzt indessen eine weniger glänzend weisse Farbe als das reine Silber, und man sucht daher die Oberfläche der silbernen Luxusgegenstände mit einer Schicht von reinem Silber zu überziehen. Man erhitzt die Gegenstände nämlich zum Rothglühen, wobei das Kupfer sich oberflächlich oxydirt, und taucht sie hierauf sogleich in kochende verdünnte Salpetersäure oder Schwefelsäure, worin das gebildete Kupferoxyd sich löst. Nach dem Weisssieden ist die Oberfläche natürlich matt, weil die Silbertheilchen gewissermaassen von einander getrennt sind; durch Poliren wird sie aber leicht wieder glänzend gemacht.

Die für Münzen und Silbergeräthschaften benutzten Legi-

rungen des Silbers müssen einen von dem Gesetz bestimmten Gehalt besitzen, welcher von dem Staate controlirt wird.

Man bezeichnet den Gehalt der Silberlegirungen gewöhnlich dadurch, dass man die in einer Mark (233,855 Grm.) oder 16 Loth (à 18 Grän) enthaltene Menge von reinem Silber, in Lothen ausgedrückt, angiebt. Das Silber ist daher 14löthig, wenn in 16 Lothen oder 1 Mark der Legirung 14 Loth reines Silber enthalten sind. In Frankreich giebt man die in 1000 Theilen der Legirung enthaltene Menge von reinem Silber an. Die Silbermünzen enthalten in Frankreich $^{900}/_{1000}$, in Deutschland haben die groben Münzsorten jetzt allgemein denselben Gehalt (14 Loth 7,2 Grän), die Scheidemünzen dagegen sind geringhaltiger und zum Theil 3- oder 5löthig. Da man nur schwer durch directes Zusammenschmelzen von Silber und Kupfer eine Legirung von einem genau bestimmten Gehalt darstellen kann, so bewilligt das Gesetz eine Abweichung (Remedium) von $^{3}/_{1000}$ im Feingehalt, so dass also die Münzen sowohl $^{3}/_{1000}$ weniger, als auch mehr Silber enthalten dürfen.

Das Pfund (500 Grm.) Feinsilber wird in den verschiedenen Staaten entweder zu 30 Thalern, oder $52^{1}/_{2}$ Gulden oder zu 45 Gulden (in Oesterreich) ausgeprägt.

Die zu den Silbergeschirren verwendeten Legirungen sind nicht überall gleich fein; in Preussen wird 12löthiges Silber verarbeitet, in Süddeutschland 13löthiges; in Frankreich müssen silberne Geschirre meistens $^{950}/_{1000}$ Silber enthalten, und es ist eine Abweichung von $^{5}/_{1000}$ unter dem vorgeschriebenen Gehalt erlaubt. Eine obere Grenze ist hierbei durch das Gesetz nicht vorgeschrieben, weil der Fabrikant in seinem eigenen Interesse den Silbergehalt nicht höher nehmen wird.

686. Man verfertigt viele Gefässe aus Kupferblech, welches auf der Oberfläche mit einem Silberplättchen überzogen ist. Das Kupferblech wird zuerst oberflächlich versilbert, hierauf mit einem Silberblech bedeckt und glühend zwischen Walzen gepresst. In dem silberplattirten Kupfer verhält sich die Dicke der Silberschicht zu der Dicke der Kupferschicht gewöhnlich wie 1 : 20; doch trifft man auch noch dünnere Silberplatten an.

Probiren der Silberlegirungen.

687. Der Gehalt der Silbermünzen, Silbergeschirre u. s. w. an reinem Silber lässt sich mit grosser Genauigkeit nach zwei Methoden bestimmen, nämlich 1) durch die Kupellation, welche früher angewendet wurde, und 2) durch die Probirung

auf nassem Wege, welche jetzt fast allein noch im Gebrauch ist.

Kupellation des Silbers.

688. Die Analyse der Legirungen des Silbers und Kupfers auf trocknem Wege gründet sich auf die Eigenschaft des Silbers, beim Schmelzen an der Luft sich nicht zu oxydiren, während das Kupfer unter denselben Umständen sich mit Sauerstoff verbindet. Damit aber das oxydirte Kupfer sich von dem Silber trenne, ist es nöthig, eine gewisse Menge von Blei zuzusetzen, durch dessen Oxydation flüssiges Bleioxyd entsteht, in welchem das Kupferoxyd sich löst. Das Rösten nimmt man in einer Kapelle (Fig. 156) vor, d. h. in einer porösen Kapsel mit dicken Wänden. Man verfertigt die Kapelle aus Knochen-

Fig. 156.



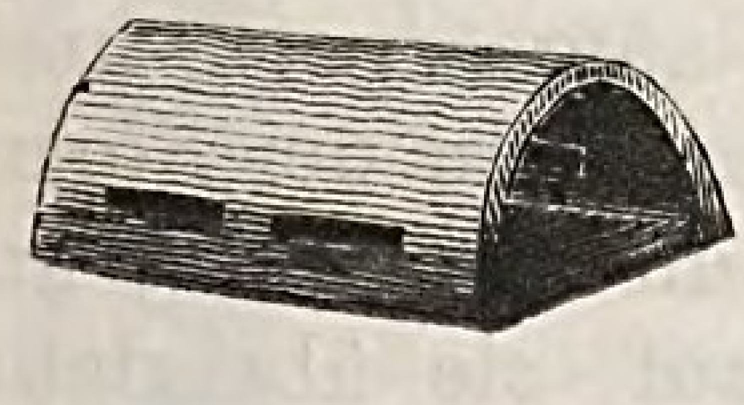
asche, feuchtet diese mit etwas Wasser an, drückt den Teig in eine Form und trocknet sie. Das geschmolzene Bleioxyd, welches die anderen Metalloxyde gelöst enthält, wird von der porösen Kapelle aufgesogen, und zuletzt bleibt auf der Kapelle nur das Körnchen des raffinirten Silbers. Eine solche Kapelle von Knochenasche kann etwa ihr gleiches Gewicht von Bleioxyd aufnehmen.

Man muss der Legirung um so mehr Blei zusetzen, je grösser ihr Gehalt an Kupfer ist, weil das Bleioxyd nach der Auflösung des gleichzeitig gebildeten Kupferoxyds noch hinreichend flüssig sein muss, um leicht von der Kapelle aufgesogen zu werden. Geschieht dies nicht, so überzieht das Bleioxyd das Metall und hindert die Oxydation desselben.

Zum Probiren auf trocknem Wege verwendet man gewöhnlich **1** Gramm der Legirung, und setzt bei Silbermünzen **7** Gramm Blei, bei kupferreicherem Silber 10 bis 18 Gramm Blei zu.

Fig. 157 (a. f. S.) stellt einen Ofen dar, in welchem die Kupellation vorgenommen wird; Fig. 158 (a. f. S.) zeigt den senkrechten Durchschnitt desselben. Der wichtigste Theil des Ofens ist die Muffel (Fig. 159). Es ist dies ein halber, an einem Ende geschlossener Cylinder von gebranntem Thon,

Fig. 159.



welcher so in den Ofen gestellt wird, dass er ringsum von Kohlen umgeben ist. Seine Oeffnung entspricht genau der Oeffnung *D* des Ofens. Seitlich besitzt die Muffel einige längliche Oeffnungen, durch welche ein Luftzug verursacht wird; die Luft tritt nämlich von aussen in

die Muffel, geht durch die Spalten der Muffel in den Ofen und von da durch den Schornstein *M*. Die Muffel ist daher fortwährend von frischer, atmosphärischer Luft durchströmt.

Fig. 157.

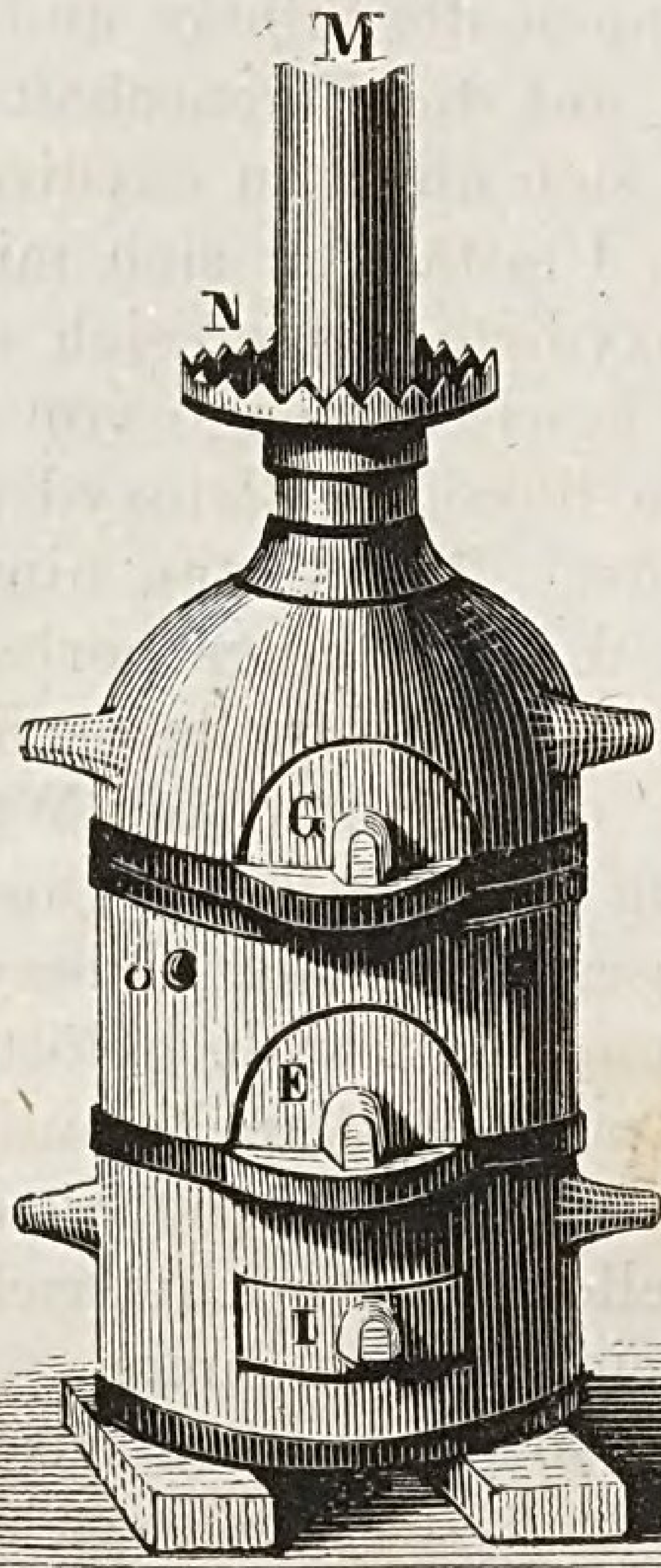
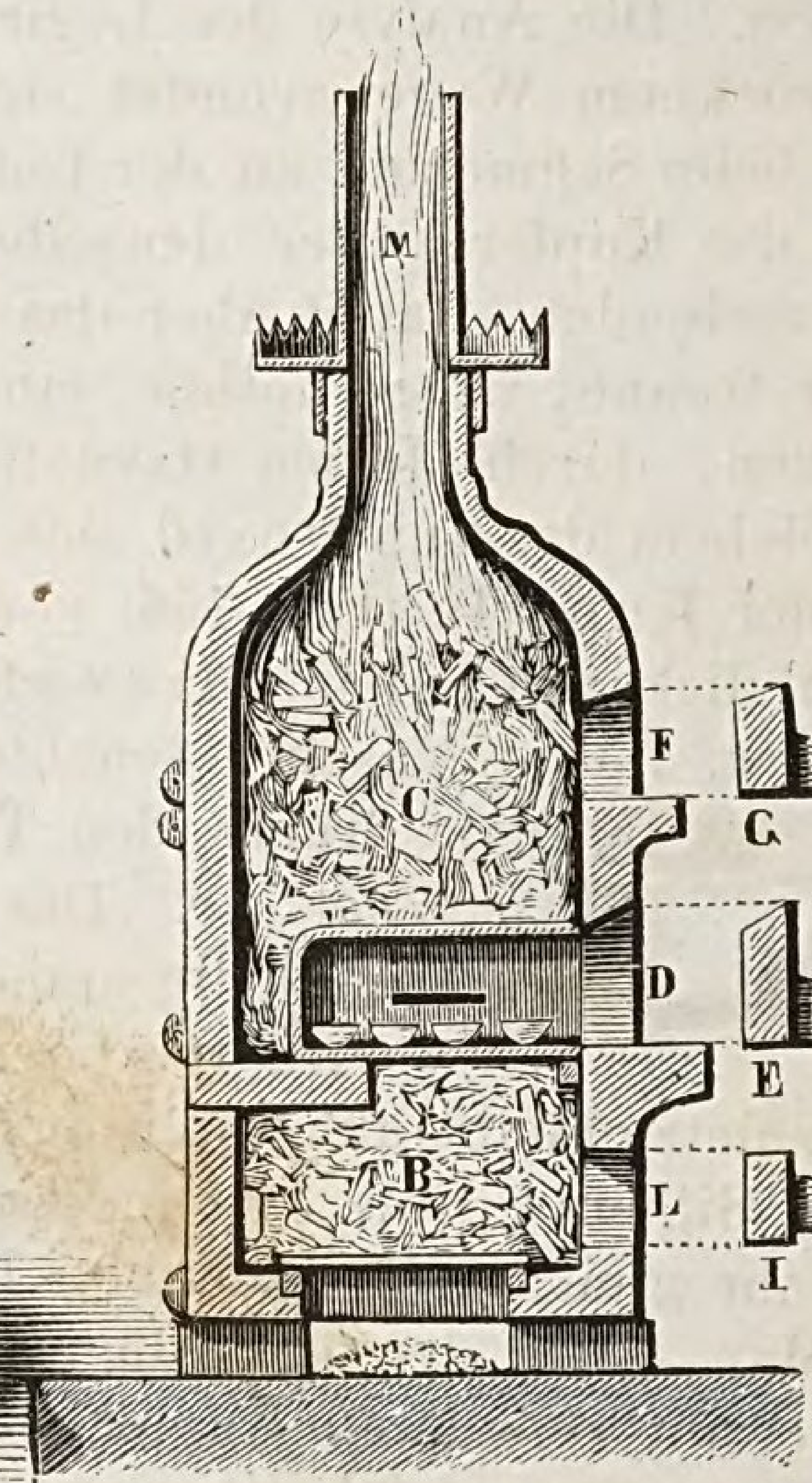


Fig. 158.



Man füllt den Ofen vollständig mit Holzkohlen an, die man durch die Oeffnung *F* einträgt, bringt hierauf die Kapelle in die Muffel und verschliesst die Oeffnung *D* mit einem Deckel *E*, um zuerst die Muffel möglichst stark zu erhitzen. Ist dies der Fall, so nimmt man den Deckel *E* weg und bringt in die Kapelle mittelst einer Zange einen Theil des jeder Probe zuzusetzenden Bleies, und sobald dieses geschmolzen ist, setzt man die gewogene Probe, in das übrige Blei eingewickelt, zu. Die Metalle schmelzen rasch, und die Silberlegirung löst sich in dem Blei auf. Die Oberfläche der geschmolzenen Masse überzieht sich mit einer Haut, und Tröpfchen von geschmolzenem Bleioxyd bewegen sich rasch auf der Oberfläche hin und her. Allmälig werden sie von der Kapelle aufgesogen, und dies hört nicht eher auf, bis alles Blei und Kupfer in der Form von Oxyden aufgenommen ist. Zuletzt hört die Bewegung an der Oberfläche des metallischen Kügelchens auf, sie überzieht sich während eines Augenblicks mit einer farbigen Haut, ähn-

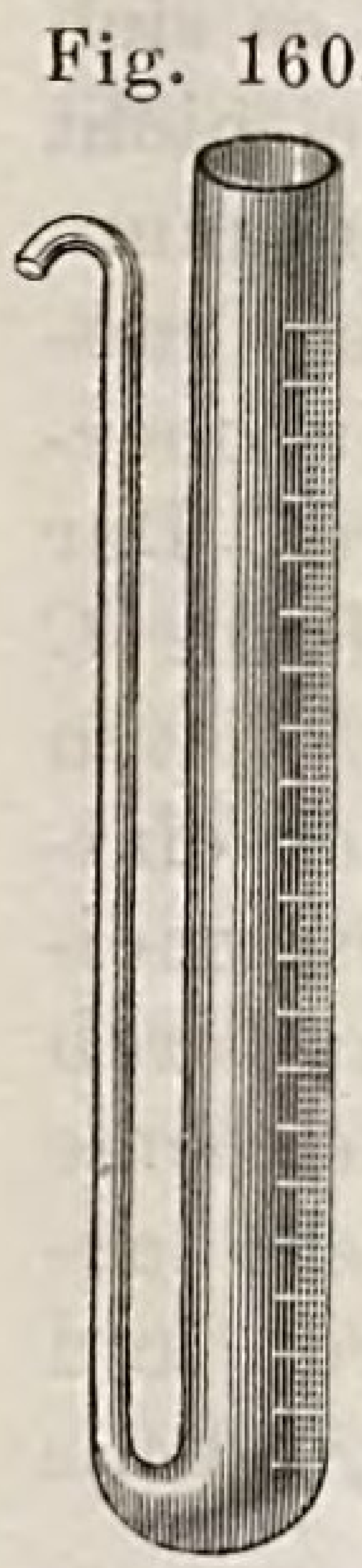
lich den Seifenblasen, und wird hierauf dunkel. Diese Erscheinung, welche das Ende der Operation andeutet, nennt man den Silberblick. Man muss hierauf die Probe vorziehen, damit sie allmälig erkalte, weil bei dem schnellen Erkalten der von dem schmelzenden Silber aufgelöste Sauerstoff plötzlich entweichen würde, wodurch ein Verlust an Silber leicht stattfinden kann. Man nennt dies das Spratzen des Silbers und kann an dem Silberkorn, nach dem Erkalten, leicht wahrnehmen, ob dasselbe stattgefunden hat, weil es alsdann mit einer, einem kleinen Schwamm ähnlichen Vegetation überzogen ist. In diesem Falle muss die Probe verworfen werden.

Das Probiren des Silbers auf diesem Wege gestattet keine grosse Genauigkeit, und man muss schon sehr vorsichtig sein, um Irrthümer bis zu 5 oder 6 Tausendstel zu vermeiden. Gegenwärtig ist dieses Verfahren daher fast ganz durch das Probiren auf nassem Wege verdrängt, welches leicht eine Genauigkeit bis zu $\frac{1}{2}$ Tausendstel gewährt.

Silberprobe auf nassem Wege.

689. Die Bestimmung des Silbergehalts auf nassem Wege geschieht durch Fällung der Lösung des Silbers mit einer Kochsalzlösung von bekanntem Gehalt. Da das Chlorsilber sich in einer mit Salpetersäure angesäuerten Lösung beim Schütteln leicht zusammenballt, so kann man mit grosser Genauigkeit den Moment treffen, in welchem das Silber vollständig aus der Lösung gefällt ist. Man wendet hierbei eine Kochsalzlösung an, von der 100 Cubik-Centimeter genau 1 Gramm Silber zu fällen vermögen. Man löst zu diesem Zweck 5,416 Gramm reines Chlornatrium in Wasser auf und verdünnt die Lösung so, dass sie genau 1 Liter = 1000 Cubik-Centimeter einnimmt. Will man daher den Silbergehalt einer Legirung bestimmen, so löst man 1 Gramm derselben in 5 oder 6 Grammen Salpetersäure auf, und giesst hierzu vorsichtig eine abgemessene Menge der Kochsalzlösung, bis auf Zusatz eines weiteren Tropfens kein Niederschlag mehr erfolgt. Um dies bequem ausführen zu können, bringt man die Kochsalzlösung in ein getheiltes Tropfglas (Bürette) (Fig. 160), aus welchem man tropfenweise die Kochsalzlösung zu der Silberlösung giesst, und schüttelt, wenn man dem Punkte der vollständigen Fällung nahe kommt, nach jedesmaligem Zusatz,

Fig. 160.



damit die Flocken von Chlorsilber sich vereinigen und die Flüssigkeit klar wird. Die Anzahl der Cubik-Centimeter, welche man zur vollständigen Ausfällung des Silbers verbraucht hat, giebt den Silbergehalt der Legirung in Procenten an. Häufig nimmt man zur Ausfällung der letzten Antheile des Silbers eine Kochsalzlösung, welche zehnmal verdünnter ist als die vorhergehende, und von welcher daher jeder Cubik-Centimeter $^1/_{10}$ Proc. Silber entspricht.

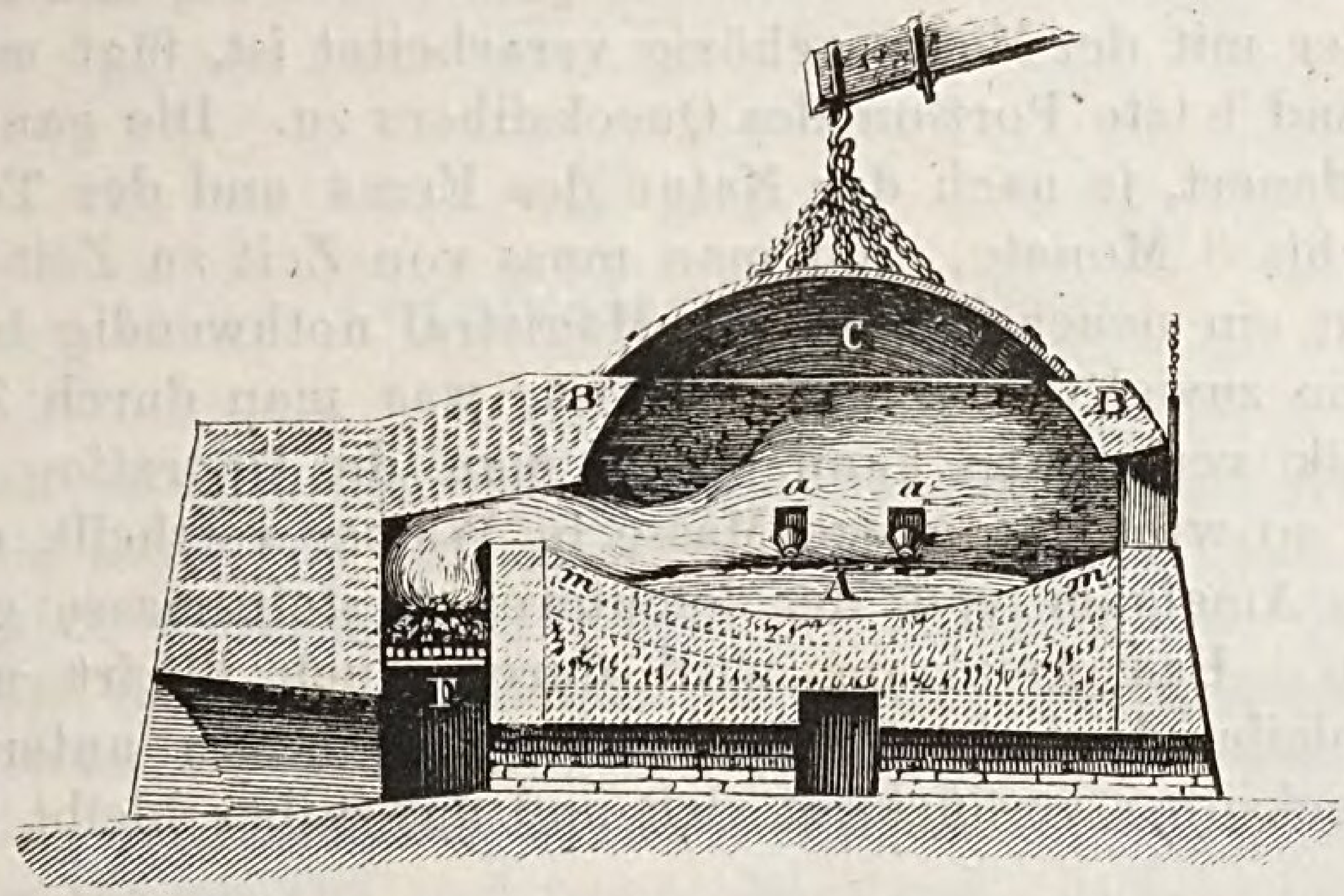
Metallurgie des Silbers.

690. Ein grosser Theil des Silbers wird aus silberhaltigem Bleiglanz dargestellt, also aus Schwefelblei, in welchem geringe Mengen von Schwefelsilber enthalten sind. Das Silber kommt auch in Kupfererzen häufig vor, und findet sich endlich auch gediegen oder mit Gold legirt.

Aus dem Bleiglanz stellt man auf die schon (596.) beschriebene Weise zuerst metallisches Blei dar, wobei alles Silber in das Blei geht. Um das Silber aus dem silberhaltigen Werkblei darzustellen, unterwirft man es dem Abtreiben, ein Verfahren, welches darauf beruht, dass das Blei beim Erhitzen an der Luft sich oxydirt, während das Silber hierbei keine Veränderung erleidet, so dass die Menge desselben in dem noch unveränderten Blei fortwährend zunimmt. Bei Beendigung des Röstens, wenn alles Blei oxydirt wurde, bleibt das Silber für sich zurück. Man muss das Bleioxyd in dem Maasse, als es sich bildet, entfernen, damit der Zutritt der Luft zu dem Blei nicht abgehalten wird und die Oxydation weiter fortschreiten kann. Der Treibheerd (Fig. 161) ist ein Flammofen mit einem runden, flach vertieften Heerd *A*, dessen Wand *mm* aus Kalkmergel verfertigt ist und bei jeder Operation erneuert wird. Der Ofen ist gewöhnlich mit einer runden beweglichen Haube *C* bedeckt. Man bringt das Blei auf den Heerd, deckt diesen mit der Haube zu, und zündet das Feuer bei *F* an. Nach einiger Zeit ist der Ofen zum Rothglühen erhitzt, das geschmolzene Blei erfüllt den Heerd und die Oxydation beginnt; durch zwei Gebläse *aa'*, welche fortwährend Luft auf die Oberfläche des geschmolzenen Metalls leiten, ist die Oxydation sehr lebhaft. In der hohen Temperatur schmilzt das Bleioxyd, und wird theils von der porösen Heerdwand aufgesogen, theils

fliesst es durch oben angebrachte Rinnen, die man immer tiefer legt, ab. Die Operation wird in dieser Weise unterhalten

Fig. 161.



bis das Blei vollständig oxydirt ist, und das Silber als eine Scheibe auf dem Boden des Heerdes zurückbleibt.

Das Bleioxyd, welches hierbei abfliesst, wird als Bleiglätte (Silberglätte) (583.) in den Handel gebracht, oder durch abermaliges Schmelzen mit Kohle wieder in metallisches Blei verwandelt.

691. In Mexico und in Südamerika, in Ländern, wo das Brennmaterial sehr selten ist, gewinnt man das Silber aus den Erzen in der Kälte durch das Amalgamationsverfahren. Das Silber ist in diesen Erzen als metallisches Silber, Schwefelsilber, entweder für sich oder in Verbindung mit anderen Schwefelmetallen, oder auch als Chlorsilber enthalten. Gewöhnlich ist nur sehr wenig Silber in ihnen vorhanden, und dieses fein in der Gesteinmasse zertheilt, so dass man es nicht sieht.

Die Erze werden fein gemahlen in Haufen von 500 bis 600 Centnern in die mit grossen Steinplatten belegten Amalgamirhöfe gebracht, mit Wasser befeuchtet und mit 2 bis 5 Proc. Kochsalz versetzt. Man bearbeitet die Masse mit Pferden oder Mauleseln, bis sie ganz gleichartig ist, und setzt nach einigen Tagen 1 bis $1\frac{1}{2}$ Proc. Magistral zu. Der Magistral ist ein gerösteter Kupferkies, welcher als wirksamen Bestandtheil 8 bis 20 Proc. schwefelsaures Kupferoxyd enthält. Man bearbeitet die Masse wieder, um den Magistral gehörig zu vertheilen, und setzt hierauf eine erste Portion Quecksilber zu.

Hat man dieses innig durch die Masse vertheilt, so lässt man es etwa 14 Tage damit in Berührung, wobei das Quecksilber so viel Silber aufnimmt, dass es zu einer teigartigen Masse gesteht; man setzt hierauf abermals Quecksilber zu, und nachdem es wieder mit der Masse gehörig verarbeitet ist, fügt man eine dritte und letzte Portion des Quecksilbers zu. Die ganze Operation dauert, je nach der Natur des Erzes und der Temperatur, 2 bis 3 Monate, und man muss von Zeit zu Zeit prüfen, ob nicht ein neuer Zusatz von Magistral nothwendig ist, oder ob schon zuviel davon zugesetzt ist, was man durch Zufügen von Kalk verbessern kann. Hält man die Operation für beendigt, so wird die ganze Masse in Wasser vertheilt, und das schwere Amalgam von der leichteren Gesteinsmasse getrennt erhalten. Das Amalgam wird durch Tuch filtrirt und das zurückbleibende feste Amalgam der Destillation unterworfen; das Quecksilber verflüchtigt sich und das Silber bleibt für sich zurück.

Folgendes ist die Theorie dieses Verfahrens: Das Kochsalz und das schwefelsaure Kupferoxyd des Magistrals zersetzen sich gegenseitig zu Einfach-Chlorkupfer und schwefelsaurem Natron. Das metallische Silber verwandelt sich mit dem Einfach-Chlorkupfer in Chlorsilber und Halb-Chlorkupfer. Das Halb-Chlorkupfer löst sich in der Kochsalzlösung auf und wirkt auf das Schwefelsilber, wobei Halb-Schwefelkupfer und Chlorsilber entsteht. Das Quecksilber zersetzt seinerseits das Chlorsilber; es verwandelt sich in Halb-Chlorquecksilber; das Silber wird metallisch abgeschieden und verbindet sich mit dem übrigen Quecksilber.

In ähnlicher, aber weit vollkommenerer Weise geschieht das Ausbringen des Silbers aus den Erzen nach dem sogenannten Freiberger Amalgamationsverfahren. Die Bildung des Chlorsilbers erfolgt hierbei auf trocknem Wege, indem die silberhaltigen Erze mit Schwefeleisen oder Schwefelkupfer und Kochsalz geröstet werden. Es wird hierbei Chlor frei, und dieses verbindet sich sowohl mit dem freien, als dem an Schwefel gebundenen Silber.

Die Zersetzung des Chlorsilbers geschieht ferner durch Eisen; die gerösteten Erze werden mit Wasser und Eisen in grossen, um eine Achse drehbaren Fässern innig gemengt, und hierauf erst mit Quecksilber behandelt, welches das feinzertheilte Silber aufnimmt und ansammelt. Das durch Waschen für sich erhaltene Amalgam wird in eisernen Retorten

destillirt, wobei das Silber zurückbleibt. Der Quecksilberverbrauch ist hierbei weit geringer als bei dem amerikanischen Verfahren.

Gold.

Aequivalent: Au = 196,0.

692. Das zu den Münzen oder Schmucksachen verwendete Gold ist nicht rein, sondern mit Kupfer, häufig auch mit Silber legirt, wodurch es eine grössere Härte erhält. Man stellt das Gold in reinem Zustande dar, indem man Goldmünzen in Königswasser auflöst und durch Verdampfen bei gelinder Wärme die überschüssige Säure entfernt. Den Rückstand löst man in Wasser auf, und trennt hierdurch häufig eine geringe Menge beigemengten Chlorsilbers; die Lösung selbst versetzt man mit überschüssigem schwefelsaurem Eisenoxydul, wodurch das Gold metallisch als ein braunes Pulver gefällt wird. Folgende Gleichung stellt die hierbei stattfindende Zerlegung dar:
$AuCl_3 + 6(FeO . SO_3) = Au + 2(Fe_2O_3 . 3SO_3) + Fe_2Cl_3$.

Den Niederschlag digerirt man mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure, und nach sorgfältigem Auswaschen schmilzt man ihn in einem hessischen Tiegel mit etwas Borax und Salpeter.

Das Gold besitzt eine charakteristische gelbe Farbe; sein specif. Gewicht beträgt 19,3. Es schmilzt in starker Weissglühhitze, einer Temperatur, die man auf etwa 1200^0 des Luftthermometers schätzt. In sehr starker Hitze entwickelt es merkliche Dämpfe. So verwandelt sich ein Golddraht in Dampfform, wenn man eine sehr starke elektrische Batterie sich durch ihn entladen lässt. Hält man hierbei einen Bogen Papier unter den Draht, so wird dasselbe durch das darauf sich niederschlagende feinzertheilte Gold braun gefärbt. Nimmt man statt des Papierbogens ein Silberblech, so wird dieses vergoldet. Auch zwischen den Kohlenspitzen einer starken galvanischen Säule entwickelt eine Goldkugel sehr reichliche Dämpfe.

Das Gold ist von allen Metallen am geschmeidigsten (235.), in dünnen Blättchen ist es durchsichtig und lässt ein schön grünes Licht durchgehen. Man kann das Gold durch Schmelzung krystallisiren und erhält es hierbei in Würfeln, an welchen noch andere Flächen sich zeigen. Das in der Natur zu-

weilen in sehr schönen Krystallen vorkommende Gold besitzt die nämliche Krystallform.

Das Gold verbindet sich bei keiner Temperatur direct mit Sauerstoff; Chlorwasserstoffsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure greifen es nicht an, Königswasser löst es dagegen leicht zu Dreifach-Chlorgold, $AuCl_3$, auf. Das Gold wird von Chlorwasserstoffsäure auch aufgelöst, wenn man einen Körper hinzubringt, der im Stande ist, Chlor daraus frei zu machen, wie z. B. Manganhyperoxyd, Chromsäure u. s. w. Chlor oder Brom greifen das Gold schon in der Kälte lebhaft an, Jod wirkt aber nur schwach darauf ein.

Der Schwefel greift bei keiner Temperatur das Gold direct an, und Schwefelwasserstoff wird von ihm nicht zersetzt. Schmilzt man dagegen Gold mit alkalischen Mehrfach-Schwefelmetallen, so wird es stark unter Bildung von Sulfosalzen angegriffen, worin das Schwefelgold, AuS_3, die Rolle der Sulfosäure spielt. Das Arsen verbindet sich in der Hitze mit dem Gold, und macht dasselbe sehr spröde.

Das Gold wird weder beim Schmelzen mit Alkalihydraten, noch mit Salpeter angegriffen.

Verbindungen des Goldes mit Sauerstoff.

693. Man kennt zwei Verbindungen des Goldes mit Sauerstoff:

1. Das Goldoxydul, AuO;
2. das Goldoxyd, AuO_3.

Keins von beiden Oxyden verbindet sich mit Sauerstoffsäuren zu Salzen.

Man stellt das Goldoxydul, AuO, durch Zersetzung des Einfach-Chlorgoldes, $AuCl$, mit verdünnter Kalilösung dar, und erhält es als tief violett gefärbtes Pulver, welches bei etwa 250° C. unter Entwickelung von Sauerstoff sich zersetzt. Die Sauerstoffsäuren zeigen keine Einwirkung auf diese Verbindung, Chlorwasserstoffsäure zerlegt sie aber; unter Freiwerden von metallischem Gold wird Dreifach-Chlorgold aufgelöst.

Zur Darstellung des Goldoxyds, AuO_3 (wegen seiner Fähigkeit, sich mit Basen zu verbinden, auch wohl Goldsäure genannt), digerirt man eine Lösung von Dreifach-Chlorgold in der Wärme mit Magnesia und erhält hierdurch eine unlösliche Verbindung von Goldoxyd mit Magnesia, vermengt

mit überschüssiger Magnesia. Man kocht den Absatz mit Salpetersäure, worin unter Zurücklassung von Goldoxyd die Magnesia sich löst. Man kann das Goldoxyd auch durch genaue Sättigung der Lösung von Dreifach-Chlorgold mit kohlensaurem Natron und Kochen der Flüssigkeit darstellen. Ein grosser Theil des Goldes scheidet sich hierbei als Goldoxyd ab, ein anderer Theil bleibt in Lösung, wird aber gefällt, wenn man zuerst einen Ueberschuss von Kali und hierauf Essigsäure zusetzt.

Das wasserhaltige Goldoxyd ist ein gelbes oder braunes Pulver, das schon bei gelinder Wärme sein Wasser verliert. Es zerfällt gegen 250° C. in Gold und Sauerstoff, und wird auch schon in niederer Temperatur durch den Einfluss des Sonnenlichtes zersetzt. Durch desoxydirend wirkende Stoffe wird es in Metall verwandelt, und fast alle organischen Säuren, sowie auch Alkohol, bringen diese Umänderung hervor. In Chlorwasserstoffsäure löst es sich zu Dreifach-Chlorgold auf. Die stärksten Sauerstoffsäuren gehen mit dem Goldoxyd keine bestimmten Verbindungen ein, aber von den Lösungen der Alkalihydrate wird es in der Kälte leicht aufgenommen; es bilden sich hierbei goldsaure Alkalien, welche durch Abdampfen in krystallisirter Form erhalten werden können.

Giesst man wenig Ammoniak in eine Lösung von Dreifach-Chlorgold, so fällt eine explodirbare Verbindung nieder, worin gleichzeitig Goldoxyd, Ammoniak und Chlor enthalten sind. Bei der Digestion mit überschüssigem Ammoniak verwandelt sich dieser Körper in einen weit lebhafter detonirenden Stoff (Knallgold genannt), eine einfache Verbindung von Goldoxyd mit Ammoniak: $AuO_3 + 2NH_3$.

Verbindungen des Goldes mit Chlor.

694. Beim Auflösen von Gold in Königswasser wird eine gelbe Lösung von Dreifach-Chlorgold, $AuCl_3$, erhalten, welche bei langsamem Verdunsten an trockner Luft gelbe Krystalle, eine Verbindung von Dreifach-Chlorgold mit Wasser, abscheidet. Beim Verdampfen der Lösung zur Entfernung der überschüssigen Säure nimmt sie eine braune Farbe an und es hinterbleibt eine zerfliessliche braune Masse, welche sich leicht in Alkohol und in Aether auflöst. Der Aether nimmt das

Dreifach-Chlorgold selbst leichter als Wasser auf, denn wenn man eine wässerige Lösung des Chlormetalls mit Aether schüttelt, so nimmt der über der wässerigen Flüssigkeit schwimmende Aether fast alles Chlorgold auf.

Das Dreifach-Chlorgold bildet mit den meisten Chlormetallen lösliche Doppelsalze, die man durch Verdunsten der gemischten Lösungen in gelben, wasserhaltigen Krystallen erhält. Das Dreifach-Chlorgold-Kalium, $KCl + AuCl_3 + 5HO$, und das Dreifach-Chlorgold-Ammonium, $NH_4Cl + AuCl_3 + 2HO$, verlieren bei 100° C. leicht das Krystallwasser und färben sich roth.

Das Einfach-Chlorgold, $AuCl$, stellt man durch Erhitzen von Dreifach-Chlorgold auf 200° C. dar, wobei Chlor entweicht, und ein gelbliches, in Wasser unlösliches Pulver hinterbleibt.

Verbindungen des Goldes mit Cyan.

695. Bringt man eine Lösung von Dreifach-Chlorgold zu Cyankaliumlösung, so scheidet sich aus der concentrirten Flüssigkeit ein Doppelsalz, $KCy + AuCy_3$, in farblosen, wasserhaltigen Krystallen ab. Durch Zusatz von Chlorwasserstoffsäure wird das Cyankalium zersetzt, und beim Abdampfen erhält man Dreifach-Cyangold, $AuCy_3$ (vielleicht in Verbindung mit Cyanwasserstoffsäure), in tafelförmigen Krystallen, die in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich sind.

Durch Auflösen von Knallgold (693.) in kochender Cyankaliumlösung erhält man beim Erkalten farblose Krystalle von Einfach-Cyangold-Kalium, $KCy + AuCy$, die auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure Einfach-Cyangold, $AuCy$, als gelbes, krystallinisches, in Wasser unlösliches Pulver abscheiden.

Goldpurpur.

696. Mit dem Namen Goldpurpur von Cassius bezeichnet man einen Gold, Zinn und Sauerstoff enthaltenden Körper, welcher in der Porcellan- und Glasmalerei zur Erzeugung rother und purpurner Farben verwendet wird. Dieser

Goldpurpur wird auf verschiedene Weise bereitet; er besitzt nicht immer dieselbe Zusammensetzung, und die Chemiker sind verschiedener Ansicht über die Natur desselben. Gewöhnlich stellt man den Goldpurpur durch Vermischen einer hinreichend verdünnten Lösung von Dreifach-Chlorgold mit einem Gemenge von Einfach- und Zweifach-Chlorzinn dar. Der aus sehr verdünnten Lösungen sich abscheidende Niederschlag ist schön purpurn gefärbt, aus concentrirten Flüssigkeiten fällt er mit brauner Farbe.

Man kann endlich den Goldpurpur noch dadurch darstellen, dass man zuerst 1 Thl. Gold, $1/_2$ Thl. Zinn und 4 oder 5 Thle. Silber in einem Tiegel zusammenschmilzt und die Legirung mit Salpetersäure behandelt. Das Silber löst sich auf, und es hinterbleiben Gold und Zinn mit Sauerstoff verbunden. Der hierdurch erhaltene Goldpurpur bewirkt schöne Farben beim Einschmelzen auf Porcellan, und je nach dem Verhältniss von Gold und Zinn, die man anwendet, lassen sich verschiedene Farbentöne erhalten.

Die Lösung von Dreifach-Chlorgold färbt Leinwand, die Haut, sowie überhaupt organische Gewebe purpurn. Wahrscheinlich rührt diese Färbung von entstandenem Goldoxyd her, denn die Flecken werden beim Reiben nicht metallglänzend; dies geschieht aber im Gegentheil nach kurzer Zeit, wenn man sie in einer mit Wasserstoffgas gefüllten Flasche in das Sonnenlicht bringt.

Goldlegirungen.

697. Das Gold findet in reinem Zustande fast keine Verwendung, weil es zu weich ist, und man legirt es daher mit einer gewissen Menge von Kupfer oder Silber. Diese Legirungen sind leichter schmelzbar als reines Gold.

Die Goldmünzen besitzen in Frankreich einen Gehalt von $^{900}/_{1000}$ Gold, und das Gesetz erlaubt eine Abweichung von $^{2}/_{1000}$ über oder unter den bestimmten Gehalt. Die preussischen Friedrichsd'or haben fast denselben Gehalt, aber die holländischen und österreichischen Ducaten sind weit reicher an Gold, ihr Gehalt beträgt $^{974}/_{1000}$. Der Gehalt der Goldlegirungen an Gold wird in Deutschland gewöhnlich dadurch bezeichnet, dass man angiebt, wie viel Karat Gold in einer Mark (à 24 Karat) der Legirung enthalten sind. Jeder Karat ent-

hält 12 Grän; 18karätiges Gold enthält z. B. in 24 Thln. 18 Thle. reines Gold, oder sein Gehalt ist $^{18}/_{24} = {}^{750}/_{1000}$. In Frankreich dürfen gesetzmässig nur Legirungen von dreierlei Goldgehalt verarbeitet werden, nämlich von $^{750}/_{1000}$, oder $^{840}/_{1000}$, oder $^{920}/_{1000}$, und es ist hierbei eine Abweichung von $^{3}/_{1000}$ unter dem vorgeschriebenen Gehalt erlaubt. Eine Abweichung über den bestimmten Gehalt ist nicht verboten.

Man giebt den Goldwaaren die reine Goldfarbe dadurch, dass man das auf der Oberfläche befindliche Kupfer auflöst. Dies geschieht durch Glühen bei Luftzutritt, wobei das Kupfer sich oxydirt, und hierauf durch Eintauchen in verdünnte Salpetersäure, von welcher das gebildete Kupferoxyd aufgelöst wird. Eine dickere Schicht von reinem Gold erhält man, wenn die Goldwaaren etwa $^{1}/_{4}$ Stunde lang in einem aus Salpeter, Kochsalz, Alaun und Wasser gebildeten Teig liegen bleiben. Das durch Einwirkung der Schwefelsäure auf Salpeter und Kochsalz freiwerdende Chlor löst Kupfer, Silber und Gold auf, aber letzteres wird sogleich auf den Gegenstand wieder abgeschieden. Die Oberfläche desselben wird hierauf polirt.

Vergoldung und Versilberung.

698. Die Vergoldung kupferner oder bronzener Gegenstände geschah früher nur mittelst Goldamalgams; seit einigen Jahren wird sie hauptsächlich auf galvanischem Wege ausgeführt.

Die Gegenstände aus Bronze müssen vor der Vergoldung mehreren Operationen unterworfen werden; zuerst macht man sie glühend und taucht sie hierauf in verdünnte Schwefelsäure, worin das auf der Oberfläche entstandene Oxyd sich löst; zuweilen taucht man sie selbst einen Augenblick in concentrirte Salpetersäure, wodurch eine noch vollständigere Entfernung der äussersten Schicht erzielt wird. Auf diese so gereinigte Oberfläche trägt man nun das Goldamalgam mittelst der messingenen Kratzbürste auf, welche zuerst in eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul eingetaucht und nachher gegen das Goldamalgam gedrückt wird, so dass ein Theil davon hängen bleibt. Man stellt die Gegenstände auf einen über Kohlen erhitzten Rost, der sich in einem gut ziehenden Rauch-

fang befindet, um die für die Gesundheit des Arbeiters schädlichen Quecksilberdämpfe vollständig abzuleiten. Die vergoldeten Gegenstände werden hierauf mit einer in Essig getauchten Bürste gereinigt, und die Theile derselben, welche Glanz erhalten sollen, polirt.

Nimmt man statt des Goldamalgams ein Silberamalgam, und verfährt in gleicher Weise, so kann man Kupfer, Bronze und Messing versilbern. Die an verschiedenen Apparaten, z. B. an Barometern, angebrachten Theilungen von Messing versilbert man gewöhnlich, indem man mittelst eines feuchten Korkpfropfens eine innige Mischung von 1 Thl. Chlorsilber, 2 Thln. kohlensaurem Kali, 1 Thl. Kochsalz und $^2/_3$ Thl. Kreide dagegen reibt. Das Kupfer und das Zink des Messings zersetzen hierbei das Chlorsilber, und der Gegenstand überzieht sich mit einer sehr dünnen Schicht von metallischem Silber.

Die Versilberung von Glas, besonders zur Darstellung von Spiegeln, wird jetzt vielfach in Fabriken ausgeführt. Das Glas wird an den Stellen, wo es unverändert bleiben soll, mit einem Firniss überzogen, in ein Bad untergetaucht, das aus einer ammoniakalischen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, unter Zusatz reducirend wirkender Stoffe bereitet ist. Als Reductionsmittel kann man sehr verschiedene Körper verwenden, wie eine Lösung von Milchzucker oder Traubenzucker in Kalilauge, oder Weinsäure, auch eine Lösung von Schiessbaumwolle in Kali u. s. w. Schon beim Stehen in der Kälte, leichter beim gelinden Erwärmen, scheidet sich eine zusammenhängende spiegelnde Silberschicht auf dem Glase ab.

Vergoldung durch Eintauchen.

699. Dieses Verfahren, welches hauptsächlich zur Vergoldung kupferner Schmucksachen angewendet wird, beruht darauf, dass das Gold durch andere Metalle aus seinen Lösungen abgeschieden wird und dabei den Platz des sich lösenden Metalls einnimmt. Man taucht hierbei die vollständig gereinigten Gegenstände in eine kochende Lösung von Dreifach-Chlorgold in kohlensauren Alkalien. Das Gold wird zuerst in einer hinreichenden Menge von Königswasser gelöst, die Flüssigkeit bei gelinder Wärme zur Trockne verdampft, der Rückstand wieder in warmem Wasser aufgenommen und mit doppeltkohlensaurem Kali versetzt. Die zu vergoldenden Gegenstände werden anfangs in eine Mischung von Salpetersäure, Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure getaucht, mit Wasser abgewa-

schen, hierauf durch eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul gezogen, mit Wasser gewaschen, und endlich in die kochende Goldlösung eingetaucht, worin sie eine halbe Minute bleiben. Nach abermaligem Abwaschen mit Wasser trocknet man sie in Sägespänen. Sie werden nun noch in eine concentrirte kochende Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul, schwefelsaurem Zinkoxyd und Salpeter getaucht, und über freiem Feuer erhitzt, bis der Ueberzug braun geworden ist, worauf man sie mit Wasser abwäscht.

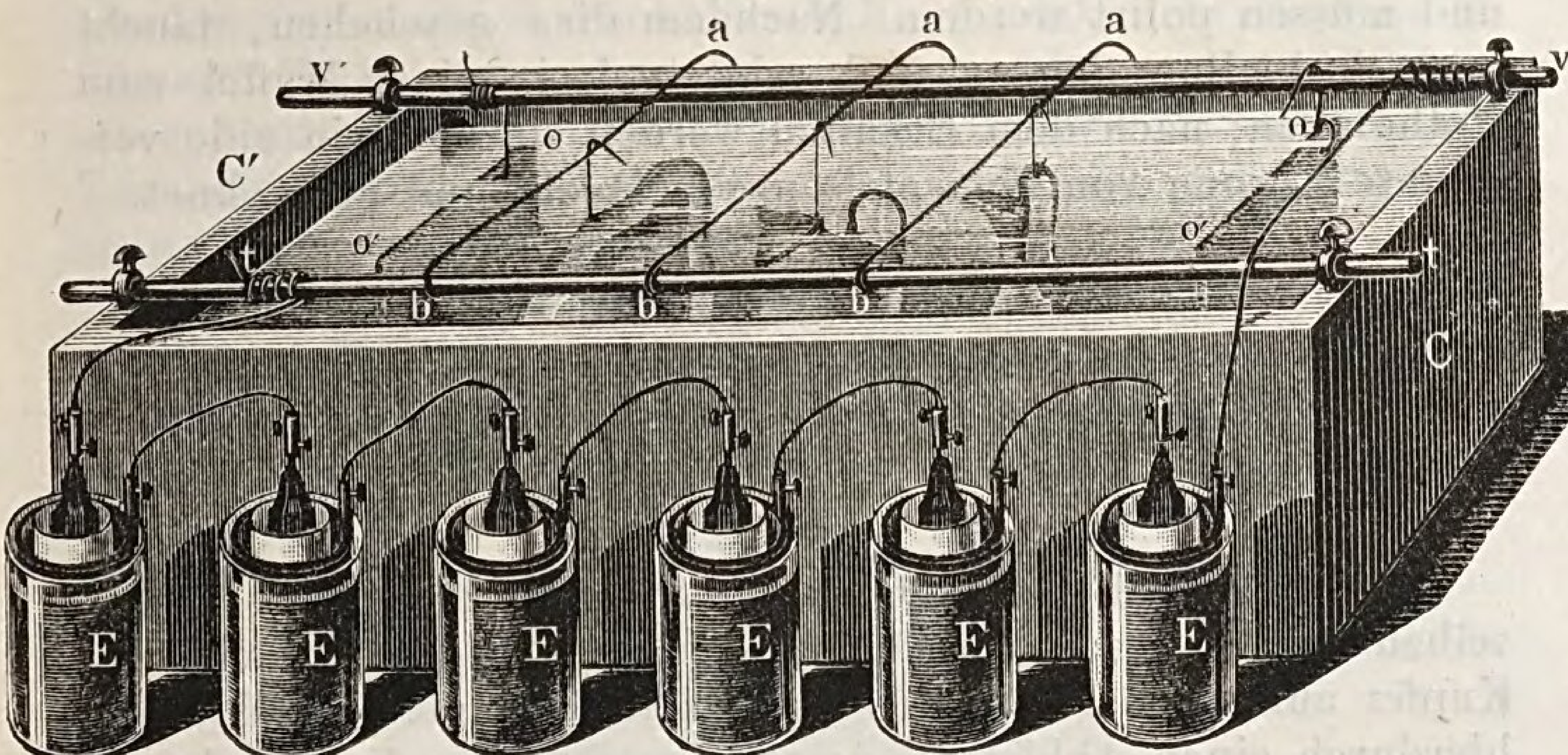
Galvanische Vergoldung.

700. Mittelst der galvanischen Vergoldung kann man Gold, in zusammenhängender Schicht von beliebiger Dicke, auf Kupfer, Messing, Bronze, Eisen, Stahl, Zinn, Silber, Platin u. s. w. auftragen. Durch Anwendung anderer Lösungen kann man in gleicher Weise Kupfer und dessen Legirungen mit Silber, Platin, Kobalt, Zink u. s. w. überziehen. Zu dem galvanischen Verfahren wendet man Lösungen von Cyankalium an, worin man die Cyanverbindung desjenigen Metalls aufgelöst hat, womit man den Gegenstand überziehen will. Dasselbe Bad kann, so zu sagen, unendlich lange benutzt werden, wenn man ein Blech des niederzuschlagenden Metalls hineintaucht und es mit dem positiven Pol der Batterie verbindet. In dem Maasse, als das gelöste Metall sich auf dem mit dem negativen Pol der Batterie verbundenen Gegenstande absetzt, löst sich eine entsprechende Menge von dem mit dem positiven Pol verbundenen Metall auf, und das Bad behält eine unveränderliche Zusammensetzung, wenn die Oberfläche des Metallblechs der Oberfläche des zu überziehenden Gegenstandes nahezu gleich ist. Zur Vergoldung wendet man am passendsten eine Lösung von 10 Thln. Cyankalium und 1 Thl. Chlorgold in 100 Thln. destillirten Wassers an. Dieses Bad bringt man in einen grossen hölzernen, innen mit Mastix ausgekitteten Behälter *C C'* (Fig. 162). An demselben befinden sich zwei metallene vergoldete Leisten, *v v'* und *t t'*, die ausserhalb der Flüssigkeit sich befinden; *t t'* steht mit dem negativen Pol der Batterie, *v v'* mit dem positiven Pol in Verbindung. Zwei grosse Bleche von Gold, *o o'*, oder kupferne, stark vergoldete Platten tauchen in das Bad und stehen mit *v v'*, daher auch mit dem positiven Pol der Batterie, in Verbindung. Bewegliche Drähte, *a b*, von vergoldetem Messing, stehen nur

mit $t\,t'$ in leitender Verbindung, und an sie werden die zu vergoldenden Gegenstände mit Metalldrähten befestigt.

Die galvanische Batterie ist aus einer mehr oder weniger grossen Anzahl von Kupfer- und Zinkelementen, E, die in

Fig. 162.



verdünnte Schwefelsäure tauchen, zusammengesetzt. Das Kupfer des letzten Elementes, welches den positiven Pol bildet, steht mit $v\,v'$, und das Zink des anderen letzten Elementes, das den negativen Pol bildet, mit $t\,t'$ in Verbindung.

Die zu vergoldenden Gegenstände werden wie bei der Feuervergoldung gereinigt, und je nach der Dicke der Schicht mehr oder weniger lange eingetaucht gelassen; sie überziehen sich dabei mit einer Schicht von Gold, deren Dicke der Zeit proportional ist.

Will man Eisen, Stahl oder Zinn vergolden, so muss man dieselben zuerst oberflächlich mit ein wenig Kupfer überziehen, was dadurch geschieht, dass man sie einige Augenblicke in eine verdünnte Lösung von Cyankupfer in Cyankalium taucht.

Galvanische Versilberung.

701. Die Versilberung wird hauptsächlich bei messingenen oder neusilbernen Gegenständen angewendet; man stellt auf diese Weise Gefässe und Bestecke dar, welche den silbernen Geschirren vollkommen gleichen und sich sehr gut wie diese gebrauchen lassen. Man kann die Dicke der Silberschicht nach Belieben vergrössern.

Das Versilberungsbad wird aus 100 Thln. destillirtem Was-

ser, 10 Thln. Cyankalium und 1 Thl. Cyansilber bereitet, und das Verfahren stimmt mit dem bei der Vergoldung beschriebenen genau überein, mit der Ausnahme, dass statt der Goldbleche *o o'* (Fig. 162), Silberbleche angewendet werden. Die versilberten Gegenstände kommen mattweiss aus dem Bad und müssen polirt werden. Nachdem dies geschehen, taucht man sie in Boraxlösung und erhitzt sie in einer Muffel zum Rothglühen; nach dem Erkalten werden sie noch in eine verdünnte Lösung von Schwefelsäure getaucht und getrocknet.

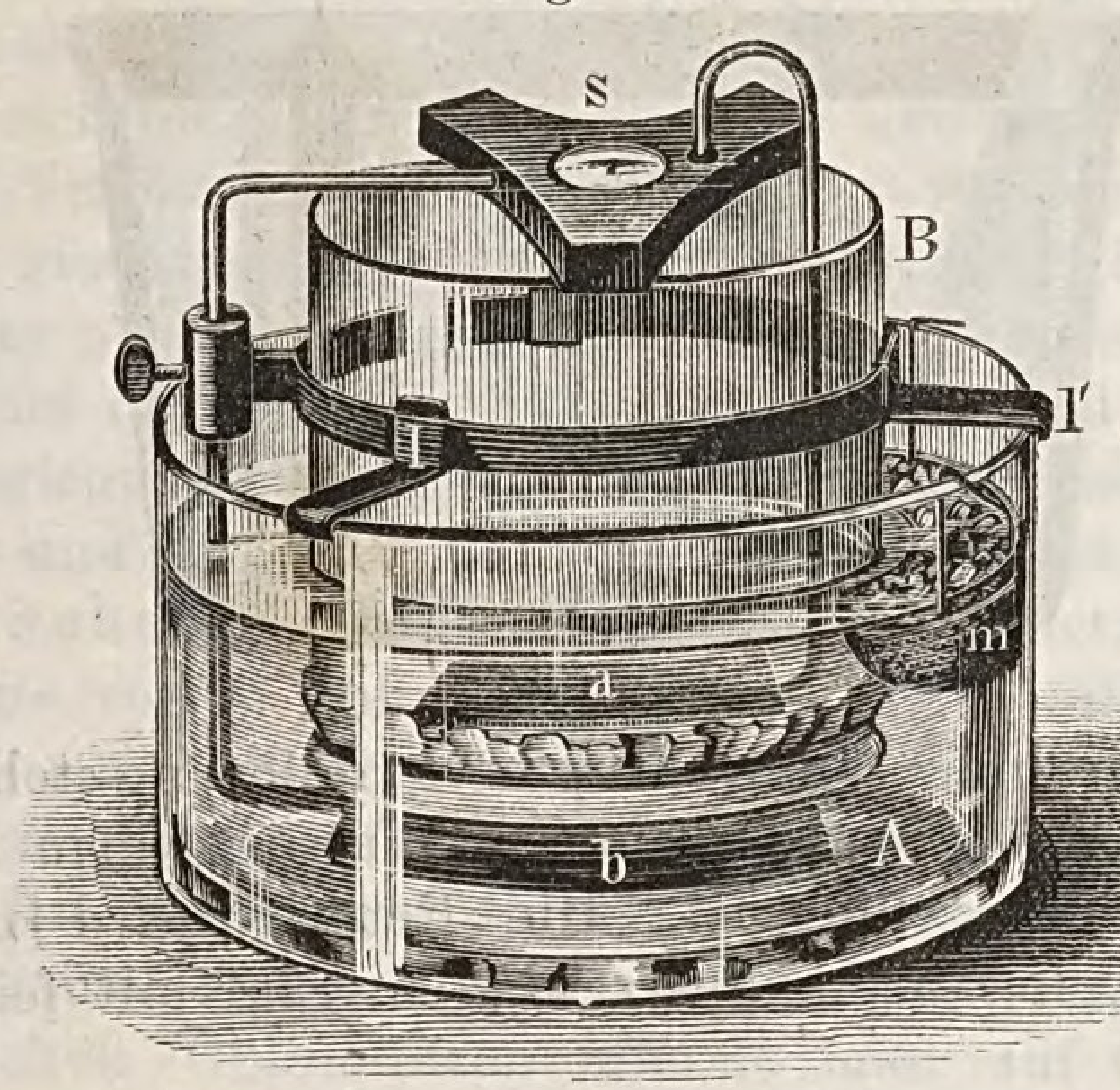
Galvanoplastik.

702. Mittelst des galvanischen Stromes kann man in derselben Weise eine zusammenhängende und dichte Schicht von Kupfer auf einen gegebenen Gegenstand ablagern, und erhält hierdurch einen Abklatsch desselben, welcher die erhabenen Stellen vertieft enthält. Nimmt man die Kupferplatte hierauf ab, wendet sie als eine neue Form an, und überzieht sie unter dem Einfluss des galvanischen Stromes abermals mit einer Kupferschicht, so erhält man ein vollkommen getreues Abbild des ursprünglichen Gegenstandes. Der elektrische Strom wird in gleicher Weise, wie bei der galvanischen Vergoldung, hergestellt. Das Bad besteht aus einer Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd, und man bringt die Gegenstände, in dasselbe untergetaucht, mit dem negativen Pol in Verbindung. Der positive Pol der galvanischen Batterie endigt in eine Kupferplatte von nahezu der nämlichen Oberfläche, wie die des zu überziehenden Gegenstandes. Um in dieser Weise eine Medaille z. B. zu reproduciren, stellt man sich zuerst einen vertieften Abdruck dar, entweder mit Gyps (474.) oder mit einem leichtflüssigen Metallgemisch (625.) oder auch mit Gutta Percha. Diese Form wird zuerst durch Eintauchen in eine geschmolzene Mischung von Wachs und Stearinsäure mit einer dünnen Schicht überzogen, damit sich das Kupfer leicht abnehmen lässt, und hierauf die Oberfläche durch Graphit für Elektricität leitend gemacht, wobei der Graphit mittelst eines Pinsels gleichförmig verbreitet wird. Nachdem dies geschehen, taucht man die Form in die Lösung von Kupfervitriol und umgiebt sie mit einem Kupferblech, das mit

dem negativen Pol der Säule in Verbindung steht. Man kann die auf der Form sich abscheidende Kupferschicht zu beliebiger Dicke anwachsen lassen und sie leicht davon trennen, so dass die Form zur Herstellung einer unendlichen Anzahl von Abdrücken dienen kann. Das unter dem Einfluss des galvanischen Stromes sich abscheidende Kupfer bildet krystallinische Körner, die bei schwachem Strom eine sehr geringe Ausdehnung besitzen. Der beim Anschlagen des Metalls entstehende Ton zeigt leicht, dass es niemals so dicht wie das geschmolzene oder gewalzte Kupfer ist.

Zur galvanoplastischen Abbildung von Medaillen braucht man keine besondere galvanische Batterie, sondern kann den Versuch in der Weise vorrichten, dass der galvanische Strom in dem Bade selbst erzeugt wird. Die Figur 163 stellt den

Fig. 163.

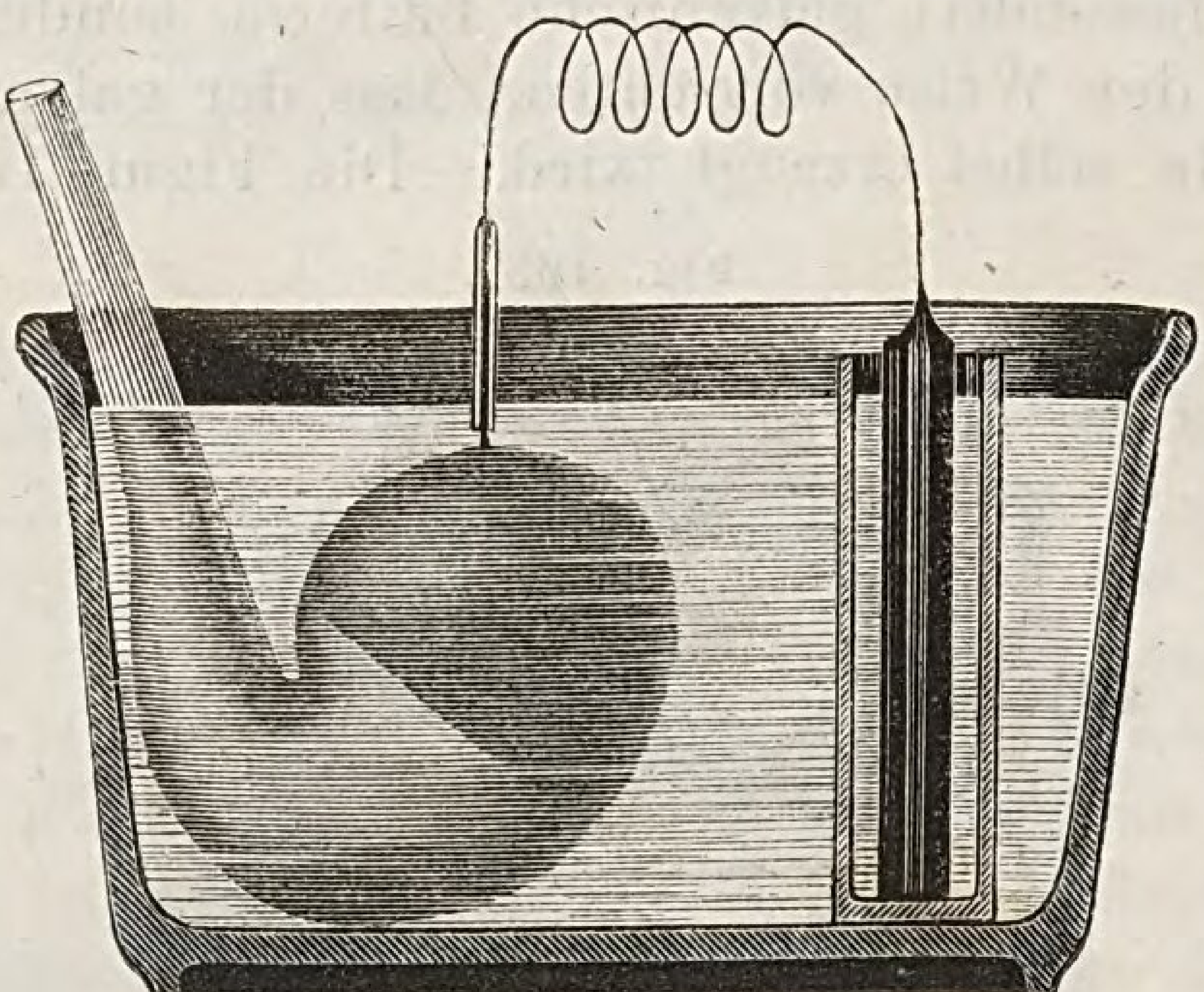


hierzu gewöhnlich benutzten kleinen Apparat dar: *A* ist ein mit einer gesättigten Kupfervitriollösung gefülltes Glasgefäss; damit trotz der Abscheidung des Kupfers die Lösung fortwährend gesättigt bleibe, bringt man auf die Unterlage *m* Krystalle von Kupfervitriol. Ein an beiden Enden offener Glascylinder *B* wird durch die Stützen *l*, *l'*, *l''* in dem Inneren des Gefässes *A* erhalten; das untere Ende dieses Cylinders ist durch eine poröse Haut, z. B. eine Kalbsblase, die man umbindet, geschlossen. In den inneren Cylinder *B* bringt man verdünnte Schwefelsäure. Zwei Metallringe, *a* und *b*, welche durch oben sich vereinigende Metalldrähte verbunden

sind, tauchen, der eine *b* in die Kupfervitriollösung, der andere *a* in die verdünnte Schwefelsäure; diese beiden Ringe sind daher durch die poröse Haut getrennt. Auf den Ring *a* legt man eine amalgamirte Zinkplatte, auf den Ring *b* die gehörig vorbereitete Form, auf welcher sich das Kupfer niederschlägt. Wenn man bei *s* eine kleine Magnetnadel anbringt, so kann man durch die Ablenkung derselben die Stärke des Stromes beurtheilen.

Fig. 163 a zeigt eine andere Anordnung des galvanoplastischen Apparates, wie man ihn z. B. zur Verkupferung

Fig. 163 a.



einer Retorte anwendet. In der Kupfervitriollösung steht eine poröse Thonzelle, die mit angesäuertem Wasser, worin ein Zinkcylinder eintaucht, gefüllt ist. Die Retorte wird mit Flussspath und Schwefelsäure angeätzt und hierauf mit feinem Graphit bepinselt.

Probiren der Goldlegirungen.

703. Die Legirungen des Goldes mit Kupfer lassen sich durch Zusammenschmelzen mit Blei und Abtreiben auf die nämliche Weise analysiren, wie bei den Legirungen des Silbers mit Kupfer angegeben wurde (688.). Enthält die Legirung kein Silber, so giebt das Gewicht des hierbei zurückbleibenden

Goldkorns fast genau die Menge des in der angewendeten Legirung enthaltenen reinen Goldes an. Bei silberhaltigem Gold bleibt aber auch das Silber nebst dem Golde nach beendigtem Abtreiben zurück. Nach diesem Verfahren lässt sich indessen der Goldgehalt nicht genauer als auf $^{3}/_{1000}$ bestimmen.

Zur genauen Bestimmung des Goldgehalts einer Legirung von Gold, Silber und Kupfer schmilzt man dieselbe zuerst bei gelinder Wärme mit Blei und Silber zusammen, treibt das Gemisch auf der Kapelle in der Muffel ab, und behandelt die zurückbleibende Legirung von Gold und Silber mit überschüssiger Salpetersäure, wobei das Silber sich löst und reines Gold zurückbleibt. Die Analyse giebt aber nur bei einem gewissen Verhältniss des Goldes zu Silber genaue Resultate. Bei zu geringem Silbergehalt hüllt das Gold das Silber ein, und hindert die Auflösung desselben in Salpetersäure; bei zu grossem Silbergehalt löst sich wohl alles Silber auf, aber das Gold scheidet sich hierbei pulverförmig ab und lässt sich nur schwierig ohne Verlust sammeln und wägen. Früher nahm man an, dass das günstigste Verhältniss $^{1}/_{4}$ Gold zu $^{3}/_{4}$ Silber sei; hierbei ist das nach der Behandlung mit Salpetersäure hinterbleibende Gold rein und besitzt ferner die Gestalt der ursprünglichen Legirung, so dass man es leicht aus dem Glase nehmen, trocknen und wägen kann. Man nennt dieses Verfahren daher: die Scheidung durch die Quart. Jetzt hält man das Verhältniss von 1 Thl. Gold auf $2^{1}/_{2}$ Thle. Silber für zweckmässiger, weil die Salpetersäure das Silber völlig aufzulösen vermag und das hinterbleibende Gold mehr Zusammenhang besitzt. Die Menge von Silber, welche man der Goldlegirung zusetzen muss, wechselt daher mit dem Goldgehalt; für die gewöhnlichen Goldmünzen nimmt man auf 0,500 Grm. der Goldlegirung 1,125 bis 1,350 Grm. Silber und 5 Grm. Blei.

Metallurgie des Goldes.

704. Das Gold kommt fast nur gediegen vor; zuweilen ist es rein, aber meistens mit veränderlichen Mengen von Silber verbunden.

Das gediegene Gold wird besonders im Quarzsand gefunden, der im Alluvium häufig ausgedehnte Strecken überzieht und von der Zerstörung krystallinischer Felsarten herrührt. Die bedeutende Schwere des Goldes hat die Fortführung desselben mit den anderen Mineralien, mit welchen es ursprünglich vermengt war, gehindert, und seine Unveränderlichkeit durch chemische Agentien hat es in metallischen Blättern erhalten. Die Hauptlager von goldhaltigem Sand sind in Brasilien, Mexico, Chili, am Ural und Altaïgebirge in Sibirien, und endlich in Californien, sowie in Australien, woselbst Goldlager entdeckt wurden, welche alle bis dahin bekannten an Reichthum weit übertreffen. Gewöhnlich kommt das Gold in dem Sande in Gestalt von Blättchen oder auch kleinen, abgerundeten Körnern vor; zuweilen findet man aber auch grössere Massen, von der Grösse einer Nuss bis zu viele Pfund schweren Stücken.

Der Sand vieler Flüsse, welche aus Urgebirgen kommen, enthält Goldblättchen beigemengt; dies ist z. B. der Fall beim Rhein, Inn, bei der Isar, Donau, Garonne u. s. w.; das Gold ist indessen in zu kleinen Verhältnissen beigemengt, als dass man vortheilhaft eine regelmässige Gewinnung darauf gründen könnte, aber die Einwohner beschäftigen sich häufig, wenn an anderer Arbeit Mangel ist, mit dem Waschen des Goldes. Die in dem Flusssande zertheilten Goldblättchen sind gewöhnlich ausserordentlich dünn; häufig gehen 20 Stück auf ein Milligramm.

In Sibirien lässt sich das Gold aus Sand, welcher weniger als 0,000001 Gold enthält, nicht mehr vortheilhaft darstellen; der Rheinsand enthält gewöhnlich nur $\frac{1}{8}$ dieser Menge.

Das Gold kommt auch in Verbindung mit Tellur (als Blättertellur, Schrifttellur) in einigen Bergwerken Siebenbürgens vor. In Brasilien findet sich eine Legirung von Gold, Silber und Palladium in kleinen Krystallblättern. Es giebt ferner in Gängen des Urgebirges fast keinen Eisenkies, der nicht ein wenig Gold enthielte, und zuweilen kommt selbst so viel darin vor, dass man es mit Vortheil daraus gewinnen kann.

Das Goldwaschen geschieht auf sehr einfache Weise durch ein Schlämmverfahren, und wird häufig in hölzernen Bütten ausgeführt. In anderen Fällen breitet man den Sand auf einem geneigten Brett aus und lässt Wasser darüber fliessen. Das Brett enthält querüber eine Reihe von Einschnitten, worin das Gold und die schweren Mineralien sich ansammeln. Der hier-

durch erhaltene goldreichere Sand wird mit Quecksilber behandelt, worin das Gold sich löst. Durch Abdestilliren des Quecksilbers wird es in fester Form erhalten.

Eine nicht unbedeutende Menge Gold wird bei dem Affiniren des Silbers gewonnen. Alles unmittelbar aus den Erzen dargestellte Silber enthält nämlich eine gewisse Menge von Gold, welche bei dem Auflösen des Silbers in Salpetersäure oder concentrirter kochender Schwefelsäure hinterbleibt. Man verfährt hierbei jetzt meistens in der Weise, dass man die Silberlegirung in gusseisernen Kesseln mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, wobei Kupfer und Silber sich in schwefelsaures Kupferoxyd und schwefelsaures Silberoxyd verwandeln und zum grössten Theile lösen. Die klare Lösung wird in bleierne, mit kaltem Wasser gefüllte Gefässe gegossen, und das im Kessel zurückbleibende Gold mit einer neuen Portion Schwefelsäure gekocht und mit Wasser gewaschen, wodurch es frei von Kupfer und Silber erhalten wird. Aus dem schwefelsauren Silberoxyd in der Bleipfanne wird durch Einbringen von Kupferblechen das Silber in reinem Zustande gefällt; das hierbei in grosser Menge erhaltene schwefelsaure Kupferoxyd wird durch Abdampfen krystallisirt. Selbst wenn der Goldgehalt nur $\frac{1}{12}$ bis $\frac{1}{20}$ Proc. beträgt, lässt sich das Gold von dem Silber noch mit einem kleinen Vortheil abscheiden.

Platin.

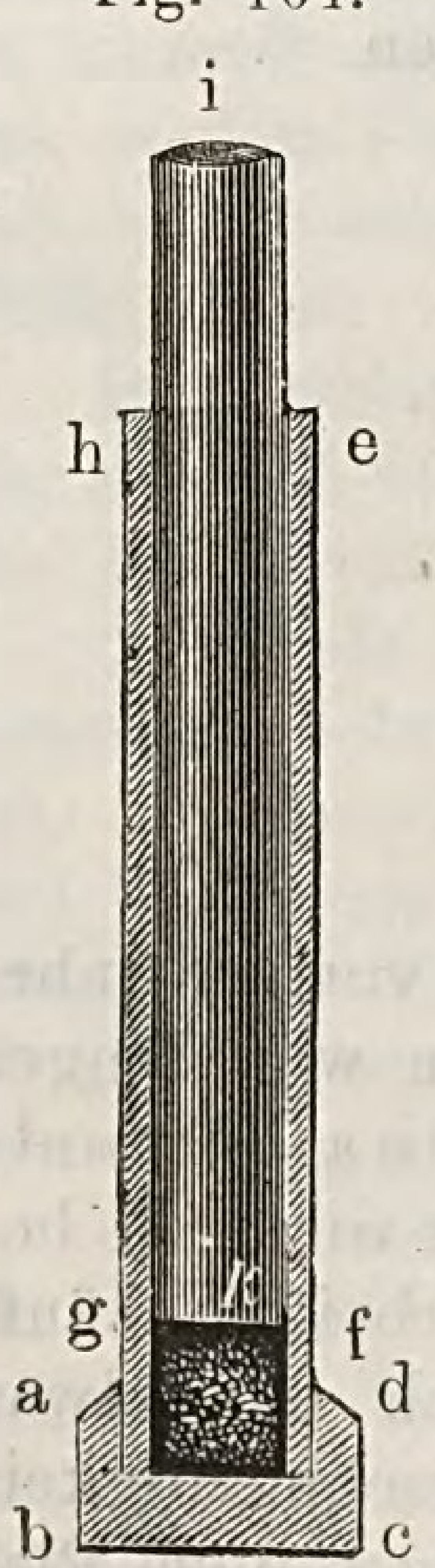
Aequivalent: $Pt = 99,0$.

705. Das Platin wurde erst in der Mitte des vorigen Jahrhunderts nach Europa eingeführt, ist aber schon weit länger in Amerika unter dem spanischen Namen Platina bekannt; man wendete es indessen nicht an, weil man es nicht zu bearbeiten verstand. Das zu Geräthschaften verarbeitete käufliche Platin ist fast rein und enthält gewöhnlich nur etwas Iridium, wodurch seine Härte vermehrt, seine Geschmeidigkeit aber vermindert wird. Zur Darstellung von ganz reinem Platin löst man käufliches Platin, wozu man in den Laboratorien

gewöhnlich unbrauchbar gewordene Platingeräthschaften anwendet, in Königswasser auf, indem man das Metall zuerst mit viel Chlorwasserstoffsäure übergiesst und allmälig Salpetersäure in kleinen Antheilen zusetzt, bis die völlige Lösung stattgefunden hat. Man verdampft zur Entfernung der überschüssigen Säure zur Trockne, löst den Rückstand wieder in Wasser auf und setzt so lange dünne Kalkmilch zu, als noch ein Niederschlag erfolgt. Hierbei werden die fremden Metalloxyde, aber kein Platin gefällt; man filtrirt die Lösung vom Niederschlag ab, neutralisirt sie mit Chlorwasserstoffsäure und versetzt sie mit Salmiaklösung. Es scheidet sich hierbei ein gelber Niederschlag ab, eine Verbindung von Zweifach-Chlorplatin mit Salmiak, $PtCl_2 + NH_4Cl$, den man mit kaltem Wasser auswäscht, trocknet und gelinde glüht. In der Hitze entweicht der Salmiak und das Chlor des Chlorplatins, so dass nur metallisches Platin in Gestalt einer grauen, porösen, schwammartigen Masse (sogenannter Platinschwamm) hinterbleibt.

Der Platinschwamm lässt sich leicht in compactes Platin überführen; man bringt ihn mit Wasser in den messingenen Cylinder *efgh* (Fig. 164), der unten auf einem Stahlstück *abcd* steht, und in welchen ein stählerner Kolben *ik* passt. Nachdem der Cylinder zur Hälfte mit Platinschwamm gefüllt ist, bringt man den Kolben ein, drückt ihn in einer starken Presse möglichst tief ein und giebt zuletzt noch einige kräftige Hammerschläge. Der Platinschwamm wird hierbei auf ein kleines Volum zusammengedrückt, und beim Herausnehmen aus dem Cylinder hat man schon eine dichte Scheibe von Platin. Man erhitzt sie im Tiegel zum Weissglühen und bearbeitet sie auf einem Ambos mit dem Hammer. Das Platin ist hierdurch dicht und zusammenhängend geworden, und lässt sich durch Hämmern oder Auswalzen in alle Formen bringen.

Fig. 164.



Das Platin widersteht der höchsten Hitze des Schmiedefeuers, ohne zu schmelzen, aber es schmilzt im Knallgasgebläse oder zwischen den Kohlenspitzen einer starken Volta'schen Säule. Ueber seinen Schmelzpunkt erhitzt, beginnt es selbst sich zu verflüchtigen. Nach dem

Schmelzen bei Luftzutritt zeigt es wie das Silber die Erscheinung des Spratzens (673.). In der Weissglühhitze lassen sich zwei Platinstücke zusammenschweissen, und auf dieser Eigenschaft beruht die angeführte Darstellungsweise des Platins.

Das Platin hat eine grauweisse Farbe und kann grossen Glanz annehmen. In reinem Zustande ist es äusserst geschmeidig, aber schon geringe Beimengungen vermindern diese Eigenschaft ansehnlich. Hinsichtlich seiner Festigkeit steht das reine Platin dem Eisen kaum nach, aber das käufliche iridiumhaltige Platin ist weit leichter zerreissbar, so dass ein 2 Millimeter dicker Draht häufig kaum eine Belastung von 125 Kilogrammen aushält. Die Dichtigkeit des gehämmerten oder gewalzten Platins beträgt 21,5.

Das Platin oxydirt sich bei keiner Temperatur an der Luft, und wird nur von wenigen Säuren angegriffen. Weder Chlorwasserstoffsäure, noch concentrirte Schwefelsäure, noch Salpetersäure haben die geringste Einwirkung auf reines Platin; das mit Silber legirte Platin wird indessen von Salpetersäure aufgelöst. Das Königswasser ist das wahre Lösungsmittel des Platins.

Das Platin wird in der Rothglühhitze von Kali-, Natron- und besonders von Lithionhydrat angegriffen; von den kohlensauren Alkalien wird es nicht verändert. Ein Gemenge von salpetersaurem Kali und Kalihydrat greift es noch leichter als reines Kalihydrat an. Das dichte Platin wird von Schwefel, Phosphor und Arsen nur allmälig verändert, aber der Platinschwamm verbindet sich mit diesen Metalloïden ziemlich leicht zu schmelzbaren und spröden Körpern. Eine Mischung von Kieselerde und Kohle greift das Platin an, und dies ist gewöhnlich die Ursache, weshalb die Platintiegel in den Laboratorien allmälig zerstört werden, da man sie häufig im Kohlenfeuer erhitzt. Die Platintiegel halten sich vollkommen gut, wenn man die Berührung derselben mit glühenden Kohlen verhindert; man stellt sie in hessische Tiegel und bringt auf deren Boden gebrannten Kalk oder Magnesia.

706. Das metallische Platin kann auch in sehr fein zertheilter Form dargestellt werden, so dass es das Licht nicht zurückwirft und schwarz erscheint. Man nennt es deshalb Platinschwarz; in diesem Zustande besitzt es merkwürdige Eigenschaften, bei welchen wir einen Augenblick verweilen wollen. Man stellt das Platinschwarz durch Reduction des Platins aus seinen Lösungen mittelst Zink, Eisen, oder einer leicht verbrenn-

lichen organischen Substanz dar. Gewöhnlich kocht man eine Lösung von Zweifach-Chlorplatin mit kohlensaurem Natron und Traubenzucker; es entsteht hierbei Chlornatrium, und der Sauerstoff des hierdurch freigewordenen Platinoxyds wirft sich auf den Zucker und verbrennt denselben zu Wasser und Kohlensäure; das Platin scheidet sich metallisch aus; es wird auf einem Filter gesammelt und zwischen mehrfach zusammengelegtem Fliesspapier getrocknet.

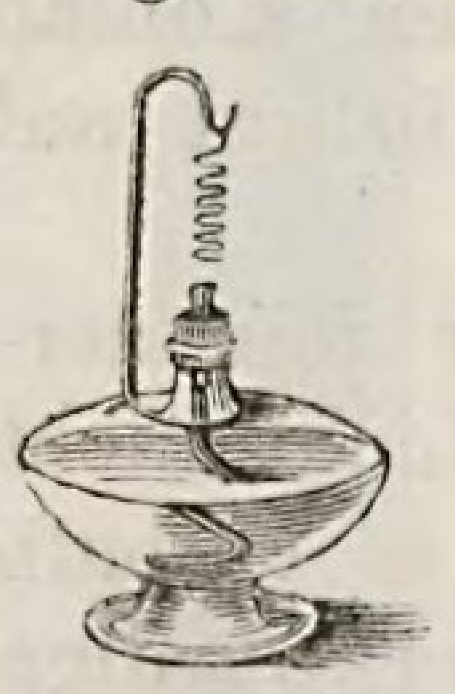
Man kann das Platinschwarz auch durch Auflösen von Einfach-Chlorplatin (PtCl) in kochender Kalilauge unter allmäligem Zusatz von Alkohol, wobei jedesmal ein lebhaftes Aufbrausen entsteht und Platinschwarz niederfällt, darstellen.

Das feinzertheilte metallische Platin besitzt die Eigenschaft, Gase in grosser Menge aufzunehmen und zu verdichten. Beim Verweilen in einer Atmosphäre von Sauerstoffgas nimmt 1 Volum Platinschwarz mehrere Hundert Volume Sauerstoff auf, und erlangt dadurch die Eigenschaft, sehr lebhafte Verbrennungserscheinungen zu bewirken. Giesst man auf solches Platinschwarz z. B. einen Tropfen absoluten Alkohol, so entzündet sich derselbe und das Platin wird glühend.

Diese Eigenschaft des Platinschwarzes kommt, obwohl in geringerem Grade, auch dem Platinschwamm und selbst dem Platinblech zu. Wir haben (53.) gesehen, dass Knallgas, wenn man ein Stückchen Platinschwamm hineinwirft, sogleich explodirt; in gleicher Weise entzündet sich ein Strom Wasserstoffgas, wenn er auf ein in der Luft befindliches Stück Platinschwamm geleitet wird. Hierauf beruht die Einrichtung der Döbereiner'schen Zündmaschinen.

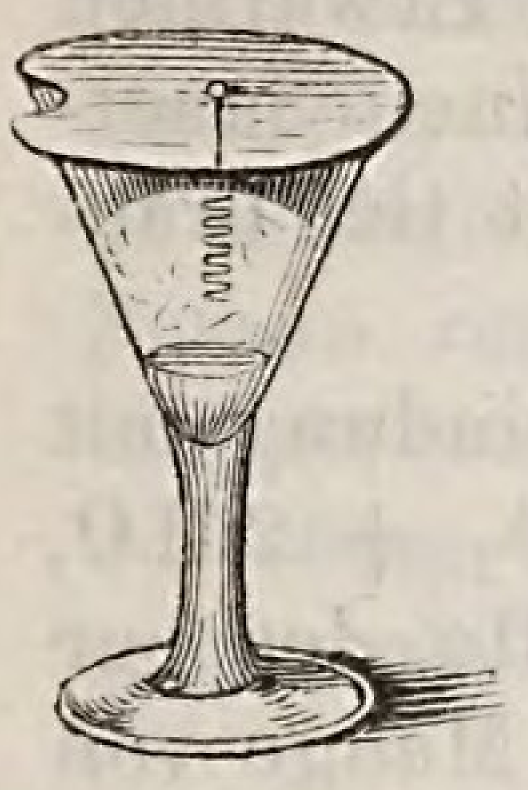
Das dichte, gehämmerte Platin zeigt bei gewöhnlicher Temperatur diese Eigenschaft nicht mehr, aber bei 200° C. leitet es die Verbrennung mancher Körper ein. Bringt man über dem Dochte einer Alkohollampe (Fig. 165) eine Spirale von Platindraht an, zündet die Lampe an, so dass das Platin glühend wird, und bläst hierauf die Flamme aus, ohne jedoch dabei das Platin zu stark abzukühlen, so bleibt dieses fortwährend glühend. Der aus dem angebrannten Dochte sich entwickelnde Alkoholdampf verbrennt an der Luft, sobald er mit dem Platin in Berührung kommt, und entwickelt dabei genug Wärme, um die Spirale glühend zu erhalten. Der Versuch gelingt noch besser, wenn man dem Alkohol etwas Aether zusetzt.

Fig. 165.



Giesst man in ein Standglas wenig Aether (Fig. 166), und bringt eine vorher zum Rothglühen erhitzte Platinspirale hinein, die an einem das Glas unvollständig schliessenden Pappendeckel befestigt ist, so bleibt diese Spirale während langer Zeit glühend. Die Alkohol- und Aetherdämpfe erleiden in diesen Versuchen nur eine unvollständige Verbrennung und verwandeln sich hierbei in flüchtige Producte von saurem und erstickendem Geruch.

Fig. 166.



Das mit Sauerstoff gemengte Ammoniakgas verwandelt sich in Berührung mit Platinschwamm in Salpetersäure. Die Oxyde des Stickstoffs werden dagegen, wenn sie mit Wasserstoffgas vermengt sind, durch Platinschwamm in Ammoniak verwandelt. Zum Gelingen dieser Versuche ist es nöthig, den Platinschwamm in einer Glasröhre auf 150^0 bis 200^0 C. zu erhitzen und das Gasgemenge durchzuleiten.

Der Platinschwamm verliert nach einiger Zeit diese Eigenschaft, erhält sie aber wieder, wenn er einige Augenblicke mit Salpetersäure gekocht und hierauf geglüht wird. Auch das Platinschwarz hört nach einiger Zeit auf, wirksam zu sein: man muss es alsdann mit Salpetersäure erhitzen, mit Wasser abwaschen und bei gelinder Wärme trocknen. Beim starken Erhitzen verliert das Platinschwarz bedeutend an Wirksamkeit.

Verbindungen des Platins mit Sauerstoff.

707. Das Platin vereinigt sich nicht direct mit dem Sauerstoff, ausser wenn es rothglühend mit kaustischen Alkalien sich in Berührung befindet. Geschmolzenes Platin absorbirt Sauerstoffgas, und zeigt beim Erkalten, wie das Silber, die Erscheinung des Spratzens. Man kennt zwei Sauerstoffverbindungen des Platins:

1) Platinoxydul, PtO;

2) Platinoxyd, PtO_2.

Diese beiden Oxyde sind schwache Basen, und jedes von ihnen bildet mit den starken Säuren eine Reihe von Salzen.

Man stellt das Platinoxydul, PtO, aus dem Einfach-

Chlorplatin durch Behandlung mit Kalilauge dar; dasselbe verwandelt sich hierbei in ein dunkelbraunes Pulver von Platinoxydulhydrat. Von einer concentrirten Kalilösung wird dasselbe unter brauner Färbung aufgenommen. Beim Erwärmen verliert das Hydrat zuerst sein Wasser, später seinen Sauerstoff. Das Platinoxydulhydrat löst sich in Säuren mit tief brauner Farbe auf; Salmiak fällt die Lösung nicht.

Das Platinoxyd, PtO_2, erhält man, in Verbindung mit Wasser, als voluminösen, braunen Niederschlag, $PtO_2 + 2HO$, wenn man zu salpetersaurem Platinoxyd die Hälfte der zur vollständigen Zersetzung des Salzes erforderlichen Menge von Kali setzt. Nimmt man mehr Kali, so enthält der Niederschlag eine gewisse Menge von Kali gebunden. Das Hydrat schwärzt sich beim gelinden Erwärmen und verliert sein Wasser; bei stärkerem Erhitzen geht auch der Sauerstoff weg. Das Platinoxydhydrat löst sich in den Säuren mit orangegelber Farbe auf; das erhitzte Oxyd löst sich nicht. Das Platinoxyd verbindet sich auch mit den Basen, namentlich mit den Alkalien und alkalischen Erden, zu unlöslichen Salzen, welchen nur durch Säuren die Basis entzogen werden kann.

Platinoxydsalze.

708. Die Salze des Platinoxyduls bieten wenig Interesse dar und sind sehr wenig untersucht; sie bilden braune Lösungen, welche nicht zum Krystallisiren zu bringen sind. Die Platinoxydsalze sind orangegelb gefärbt; Kali fällt aus ihnen einen braunen, im Ueberschuss von Kali unlöslichen Niederschlag. Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium geben schwarze Niederschläge, die sich auf Zusatz von viel Schwefelammonium wieder lösen. Alle Salze zersetzen sich in der Hitze und hinterlassen metallisches Platin. Eisen, Zink, Kupfer und andere Metalle fällen aus den Lösungen der Salze metallisches Platin in Gestalt eines schwarzen Pulvers. Chlorkalium und Salmiak bewirken in den Platinoxydlösungen krystallinische Niederschläge, Doppelverbindungen von Zweifach-Chlorplatin mit Chlorkalium oder Chlorammonium ($PtCl_2 + KCl$) und ($PtCl_2 + NH_4Cl$).

In den Laboratorien wendet man als Platinlösung gewöhnlich das Zweifach-Chlorplatin an, dessen Reactionen von den vorher erwähnten durch folgendes Verhalten abweichen. Kali, Ammoniak, kohlensaures Kali und Ammoniak, sowie überhaupt alle Kali- oder Ammoniaksalze schlagen das Platin in Gestalt der obenerwähnten Doppelverbindungen nieder; Natron und die Natronsalze geben keinen Niederschlag. Mit salpetersaurem Kali versetzt giebt das Platinchlorid einen Niederschlag von Chlorplatinkalium, während salpetersaures Platinoxyd gelöst bleibt.

Verbindungen des Platins mit Chlor.

709. Es giebt zwei Verbindungen des Platins mit Chlor, welche den beiden Oxyden entsprechend zusammengesetzt sind. Das Einfach-Chlorplatin (Platinchlorür), $PtCl$, stellt man durch Erhitzen von trocknem Zweifach-Chlorplatin, $PtCl_2$, dar. Am besten nimmt man das Erhitzen in einem Oelbad vor, erwärmt allmälig auf 200° C. und unterhält diese Temperatur, so lange sich noch Chlor entwickelt. Das Zweifach-Chlorplatin verliert die Hälfte seines Chlorgehalts und verwandelt sich in ein dunkelgrünes Pulver. Das Einfach-Chlorplatin kann man auch in Gestalt eines graugrünen Niederschlags durch Einleiten von schwefliger Säure in eine Lösung von Zweifach-Chlorplatin darstellen, wobei diese keine überschüssige Säure enthalten darf; es bildet sich gleichzeitig Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure. Das Einfach-Chlorplatin ist in Wasser unlöslich, löst sich aber in kochender Chlorwasserstoffsäure auf. Versetzt man diese Lösung mit Salmiak oder Chlorkalium, so entsteht kein Niederschlag: beim Abdampfen der Lösung scheiden sich schöne Krystalle von löslichen Chlordoppelsalzen aus; die Kaliumverbindung hat die Formel $PtCl + KCl$.

Das Zweifach-Chlorplatin (Platinchlorid), $PtCl_2$, stellt man durch Auflösen von Platin in Königswasser dar; beim Abdampfen in gelinder Wärme und Erkalten scheiden sich wasserhaltige braunrothe Krystalle aus; beim weiteren Verdampfen hinterbleibt eine braune, amorphe, zerfliessliche Masse.

Sie löst sich in Wasser mit gelber, wenig rother Farbe auf; die Lösung ist bei einem Gehalt an Einfach-Chlorplatin dunkler gefärbt. Das Zweifach-Chlorplatin löst sich auch in Alkohol und in Aether auf. Es verbindet sich mit vielen Chlormetallen zu Doppelverbindungen, unter welchen das Zweifach-Chlorplatinkalium ($PtCl_2 + KCl$) und das Zweifach-Chlorplatinammonium ($PtCl_2 + NH_4Cl$) (Platinsalmiak) besonders wichtig sind. Man erhält dieselben durch Vermischen der Lösungen von Chlorkalium oder Salmiak und Platinchlorid als gelbe, pulverige Niederschläge. Sie sind in Wasser nur sehr wenig löslich, und unlöslich in Alkohol. Durch Auflösen in kochendem Wasser erhält man sie beim Erkalten in regelmässigen, sehr gut ausgebildeten, orangegelben Octaëdern. Beim Glühen des Platinsalmiaks hinterbleibt nur metallisches Platin als schwammartige Masse; das Chlorplatinkalium hinterlässt ein Gemenge von metallischem Platin und Chlorkalium. Das Chlornatrium geht mit dem Zweifach-Chlorplatin eine ähnliche Verbindung ein; dieselbe ist aber in Wasser und selbst in Alkohol leicht löslich. Aus der Lösung scheiden sich schön gelbe Krystalle von der Formel $PtCl_2 + NaCl + 6HO$ ab. Man benutzt dieses Verhalten in der chemischen Analyse zur Unterscheidung und Trennung von Kalium und Natrium (406.).

Platinbasen.

710. Aus dem Einfach-Chlorplatin entsteht durch Einwirkung des Ammoniaks eine Anzahl sehr merkwürdiger Verbindungen, welche Stickstoff, Wasserstoff und Platin enthalten. Sie sind basischer Natur und gehen Verbindungen mit Säuren ein, welche den Ammoniaksalzen vollkommen entsprechend zusammengesetzt sind. Versetzt man die Lösung von Einfach-Chlorplatin in Chlorwasserstoffsäure mit überschüssigem Ammoniak, so scheiden sich beim Stehen grün gefärbte Krystalle von Einfach-Chlorplatinammoniak, $NH_3 . PtCl$, aus. Kocht man diese Krystalle längere Zeit mit wässerigem Ammoniak, so lösen sie sich auf, und beim Abdampfen scheidet sich chlorwasserstoffsaures Diplatosamin, $N_2H_5Pt . HCl$,

in schönen Nadeln aus. Aus diesem Salze kann man durch Schwefelsäure die Chlorwasserstoffsäure austreiben, und erhält hierdurch *schwefelsaures Diplatosamin*, $N_2H_5Pt \,.\, HO \,.\, SO_3$. Durch Zusatz von Barytwasser kann man die Schwefelsäure entfernen, so dass das *Diplatosamin* frei und dann durch Abdampfen in Krystallen von der Formel $N_2H_5Pt + 2HO$ erhalten wird. Das Diplatosamin ist in Wasser sehr leicht löslich und fast wie Kali ätzend. Erhitzt man diese Krystalle über 110° C., so verwandeln sie sich, unter Verlust von 1 Aeq. Ammoniak und 1 Aeq. Wasser, in eine neue Basis, *Platosamin* genannt, $NH_2Pt + HO$, welche in Wasser unlöslich ist und mit Säuren sich zu unlöslichen Salzen vereinigt. Das chlorwasserstoffsaure Platosamin, $NH_2Pt \,.\, HCl$, lässt sich auch durch vorsichtiges Erhitzen des chlorwasserstoffsauren Diplatosamins, so lange noch Ammoniak entwickelt wird, darstellen. Es bildet kleine gelbe Krystalle, die von wässerigem Ammoniak gelöst und in chlorwasserstoffsaures Diplatosamin verwandelt werden.

Da diese Basen in ihren Verbindungsverhältnissen mit dem Ammoniak Aehnlichkeit zeigen, so kann man annehmen, dass sie eine entsprechende Zusammensetzung besitzen. Die Zusammensetzung des Platosamins kann man z. B. mit der des Ammoniaks vergleichen, wenn man darin 1 Aeq. Platin 1 Aeq. Wasserstoff vertretend annimmt. In dem Diplatosamin kann man ferner 1 Aeq. Wasserstoff des Ammoniaks durch Platin, ein anderes durch Ammonium (NH_4) vertreten denken, wie folgende Zusammenstellung veranschaulicht.

Ammoniak.	Platosamin.	Diplatosamin.
$N\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right.$	$N\left\{\begin{matrix}Pt\\H\\H\end{matrix}\right.$	$N\left\{\begin{matrix}Pt\\NH_4\\H\end{matrix}\right.$

In den Salzen dieser Basen kann man, ähnlich wie in den Verbindungen des Ammoniaks, ein durch Aufnahme von 1 Aeq. Wasserstoff gebildetes Radical (Ammonium; Platosammonium; Diplatosammonium) annehmen. Man bezeichnet letztere Radicale häufig mit anderen Namen; das Platosammonium nennt man auch *Platammonium*, das Diplatosammonium auch *Ammonplatammonium*.

Man kennt noch mehrere andere Platinbasen, welche wir hier nicht näher beschreiben wollen.

Platincyanverbindungen.

711. Beim Auflösen von Einfach-Chlorplatin in Cyankalium oder beim Schmelzen von Platinschwamm mit Cyankalium bildet sich Einfach-Platincyankalium, $PtCy + KCy$, das bei der Behandlung mit Wasser sich löst und durch Abdampfen in Krystallen erhalten wird. Dieselben zeigen Dichroismus, indem sie in gewissen Richtungen betrachtet gelb, in anderen lebhaft blau erscheinen. Mit Metalllösungen vermischt, lassen sich daraus andere Salze gewinnen, welche grossentheils in Wasser löslich sind. Das Platincyanmagnesium, $PtCy + MgCy$, ist besonders prachtvoll; es zeigt eine rothe Körperfarbe, mit metallisch grünem Schein.

Durch Oxydationsmittel, z. B. Salpetersäure, werden die Einfach-Platincyanmetalle in Anderthalbfach-Platincyanmetalle verwandelt, während gleichzeitig Platincyan sich abscheidet und ein salpetersaures Metalloxyd sich löst. Behandelt man z. B. Einfach-Platincyankalium mit Salpetersäure von 1,3 specif. Gewicht, so entsteht Anderthalbfach-Platincyankalium:

$$3\,KPtCy_2 + 2\,NO_5 = K_2\,Pt_2\,Cy_5 + KO\,.\,NO_5 + PtCy + NO_4.$$

Das Anderthalbfach-Platincyankalium, $2\,KCy + Pt_2\,Cy_3 + 6\,HO$, krystallisirt in feinen Nadeln von kupferartigem Metallglanz.

Gewinnung des Platins.

712. Das Platin kommt, ähnlich wie das Gold, in gediegenem Zustande in angeschwemmtem Sand vor; die Hauptlager sind am Ural, in Columbien und in Brasilien. Das Platin ist in dem Sand in kleinen Körnern zerstreut, doch hat man schon bis 20 Pfund schwere Stücke gefunden. Der platinhaltige Sand wird gewaschen, und hierdurch ein an Platin sehr reicher Sand erhalten, der ausserdem aber noch die steten Begleiter dieses Metalls, nämlich Osmium, Iridium, Palladium, Rhodium und

Ruthenium, sowie auch Gold, Silber, Eisen und Kupfer enthält; endlich sind noch schwere Mineralien, wie Magneteisen, Titaneisen, Chromeisenstein, Schwefelkies u. s. w. beigemengt.

Enthält der platinhaltige Sand einigermaassen ansehnliche Mengen von Gold, so zieht man dieses zuerst mit Quecksilber aus. Das auf mechanische Weise möglichst gereinigte Mineral wird hierauf in Königswasser aufgelöst, wobei man es in Glasballons mittelst des Sandbades erhitzt; man nimmt hierbei einen Ueberschuss von Salpetersäure, und setzt etwas Wasser zu, damit sich möglichst wenig Iridium löse, wodurch das Platin spröde wird. Die gesättigte Platinlösung wird abgegossen, durch ruhiges Stehen geklärt, und hierauf mit einer concentrirten Salmiaklösung vermischt; der gefällte Platinsalmiak wird, wie früher (705.) beschrieben wurde, durch Glühen in metallisches Platin verwandelt.

Palladium.

Aequivalent: Pb = 53,0.

713. Ausser in Platinerzen, worin das Palladium in der Regel ein paar Procente ausmacht, kommt es in einem Golderz von Brasilien vor, aus welchem letzteren es jetzt dargestellt und in den Handel gebracht wird. Man schmilzt den Goldstaub mit Silber zusammen und behandelt die feingekörnte Masse mit Salpetersäure, worin Silber und Palladium unter Hinterlassung von Gold sich lösen. Man fällt das Silber durch Chlornatrium aus der Lösung und schlägt hierauf das Palladium durch Zusatz von Cyanquecksilber als Cyanpalladium nieder. Die Verarbeitung des Palladiums geschieht wie die des Platins.

Das Palladium ist ein dem Platin ähnlich sehendes, doch etwas dunkler gefärbtes Metall. Es hat ein specif. Gewicht von 11,8. Von den sogenannten Platinmetallen ist es das leichtest schmelzbare; doch schmilzt es schwer im Essenfeuer, aber leicht im Knallgasgebläse. Nach dem Schmelzen bei Luftzutritt spratzt es beim Erkalten wie Silber oder Platin. Es lässt sich in der Weissglühhitze schweissen, sowie auch zu dünnen Blättchen und feinem Draht verarbeiten. Beim Erhitzen an der

Luft läuft es an, wird aber in stärkerer Hitze wieder metallglänzend. Salpetersäure, Königswasser, sowie erhitztes Schwefelsäurehydrat greifen das Metall an.

In rein metallischem Zustand zeigt es wie das Platin die Eigenschaft, die Entzündung explosibler Gasgemenge zu veranlassen.

714. Das Palladium bildet zwei Oxyde:
Palladiumoxydul, PdO, und
Palladiumoxyd, PdO_2.

Das Palladiumoxydul hinterbleibt beim gelinden Glühen von salpetersaurem Palladiumoxydul als schwarze metallglänzende Masse, die beim starken Glühen in Metall verwandelt wird. Das salpetersaure Palladiumoxydul wird durch Auflösen des Metalls in Salpetersäure und Eindampfen als braunrothe unkrystallinische Masse erhalten. Kohlensaure Alkalien fällen aus der Lösung desselben braunrothes Palladiumoxydulhydrat. Aus löslichen Jodmetallen fällt das salpetersaure Palladiumoxydul sämmtliches Jod als schwarzes Jodpalladium, PdJ. Man wendet daher Palladiumoxydulsalze zur quantitativen Bestimmung des Jods an, da Chlor- und Brommetalle durch dasselbe nicht gefällt werden. Das Palladiumoxyd, PdO_2, wird durch Erhitzen von trocknem Zweifach-Chlorpalladiumkalium mit Kalilauge als ein schwarzes Pulver erhalten, das mit Säuren keine bestimmten Salze bildet.

715. Die den beiden Oxyden entsprechenden Chlorverbindungen lassen sich aus Palladium durch Behandlung mit Königswasser erhalten. Die schwarzbraune Lösung des Metalls enthält Zweifach-Chlorpalladium, $PdCl_2$, und giebt mit Chlorkalium braunrothe Octaëder von Zweifach-Chlorpalladium-Kalium, $KCl + PdCl_2$. Dampft man dagegen die Lösung von Zweifach-Chlorpalladium ein, so entweicht Chlor und der Rückstand besteht aus Einfach-Chlorpalladium, das beim langsamen Verdunsten in braunrothen Krystallen hinterbleibt. Mit den Chloralkalimetallen bildet es gelbe oder rothe krystallinische Doppelsalze. Durch Behandlung mit Ammoniak erhält man aus dem Einfach-Chlorpalladium zwei den Platinbasen (710.) entsprechend zusammengesetzte Palladiumbasen.

Iridium.

Aequivalent: Ir = 98,6.

716. Das Iridium*) kommt theils mit dem Platin legirt vor, theils ist es als Osmium-Iridium in einzelnen Körnern dem Platinerz beigemengt. Das Osmium-Iridium bleibt bei der Behandlung des Platinerzes mit Königswasser unverändert in weissen, metallglänzenden, sehr harten und spröden Krystallkörnern zurück. Mengt man die Körner mit Kochsalz und erhitzt sie in einer Glasröhre zum Glühen in einem Strom feuchten Chlorgases, so verflüchtigt sich Osmiumsäure, die man durch Einleiten des Gases in Kalilauge verdichtet, während das Iridium als Zweifach-Chloriridiumnatrium zurückbleibt. Der Rückstand wird mit Wasser behandelt, die Lösung eingedampft und geglüht, worauf man das entstandene Iridiumsesquioxyd durch Auslaugen mit Wasser von Chlornatrium befreit. Dieses wird durch Wasserstoffgas unter Anwendung von Wärme reducirt und das entstandene metallische Iridium durch Kochen mit Chlorwasserstoffsäure und Königswasser von beigemengten Metallen (Eisen, Platin) befreit. Ein anderes Verfahren zum Aufschliessen von Osmium-Iridium ist neuerdings angewendet worden. Man schmilzt es mit Zink zusammen und erhitzt zuletzt bis zur Verflüchtigung des Zinks, wobei das Osmium-Iridium schwammig, feinzertheilt, hinterbleibt. Der Rückstand wird mit Bariumhyperoxyd (auch kann etwas salpetersaurer Baryt zugesetzt werden) zum Glühen erhitzt und hierauf mit Königswasser behandelt, wobei Osmiumsäure übergeht. Das in dem Rückstand gelöst enthaltene Iridiumchlorid wird, nach dem Ausfällen des Baryts mit Schwefelsäure, durch Salmiak gefällt, und der geglühte Niederschlag zur Entfernung beigemengter fremder Metalle mit Königswasser behandelt, zuletzt noch mit einer Mischung von Kalihydrat und Salpeter geschmolzen, welches Iridium fast nicht auflöst.

Das Iridium erhält man als graues Pulver, das vor dem

*) Tennant zeigte 1804, dass der im Königswasser unlösliche Rückstand des Platinerzes zwei Metalle, Iridium und Osmium, enthält.

Knallgasgebläse geschmolzen zu einer weissen, harten und spröden Masse von 21,15 specif. Gewicht erstarrt.

In Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure, selbst in einer Mischung beider Säuren, ist es unlöslich, wenn es stark geglüht wurde und nicht mit Platin legirt ist.

717. Man nimmt gewöhnlich drei Verbindungen desselben mit Sauerstoff an, nämlich:

1) Iridiumoxydul, IrO;
2) Iridiumsesquioxyd, Ir_2O_3;
3) Iridiumoxyd, IrO_2.

Das Iridiumoxydul wird aus Einfach-Chloriridium durch starke Kalilauge als schwarzes schweres Pulver abgeschieden. Es löst sich nur wenig in kochenden Säuren auf. Das Iridiumoxydulhydrat, das aus der Lösung von Einfach-Chloriridium-Kalium durch kohlensaures Natron gefällt wird, löst sich leichter in Säuren, mit denen es unkrystallisirbare Salze bildet.

Das Iridiumsesquioxyd wird am besten durch Schmelzen von Anderthalbfach-Chloriridium-Kalium mit kohlensaurem Natron und Auswaschen des Rückstandes mit Wasser als braunschwarzes Pulver erhalten. Es wird von Wasserstoffgas schon bei gewöhnlicher Temperatur zu Metall reducirt. Es ist in Säuren unlöslich. Das Iridiumoxyd entsteht aus dem Iridiumsesquioxydhydrat durch Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft; es enthält alsdann Wasser und erscheint als blauer Niederschlag.

718. Die diesen Oxyden entsprechenden Chlorverbindungen erhält man auf folgende Art.

Einfach-Chloriridium, $IrCl$, entsteht durch Behandeln des Iridiumschwamms mit Chlorgas bei schwacher Glühhitze. Es ist in Wasser unlöslich, und löst sich nur schwierig in kochender Chlorwasserstoffsäure.

Anderthalbfach-Chloriridium, Ir_2Cl_3, sublimirt beim Erhitzen von Iridium im Chlorstrom bei starkem Glühen als braungelbe, amorphe Masse.

Das Zweifach-Chloriridium, $IrCl_2$, erhält man durch Digeriren von Iridiumsesquioxyd mit Königswasser, wobei es sich unter braunrother Färbung löst.

Alle diese Chlorverbindungen bilden mit den Chloralkalimetallen krystallinische Doppelsalze.

Das Zweifach-Chloriridium-Kalium, $KCl + IrCl_2$, wird leicht durch Erhitzen eines Gemenges von Iridium und Chlorkalium im Chlorstrom, und darauf folgende Krystallisation

aus Wasser in rothschwarzen regulären Octaëdern erhalten. Eine entsprechende Chlorammoniumverbindung existirt, die in geringer Menge dem Platinsalmiak beigemengt, demselben eine röthliche Farbe mittheilt.

Osmium.

Aequivalent: Os = 100,0.

719. Die bei der Behandlung des Osmium-Iridium im feuchten Chlorstrom (716.) verflüchtigte Osmiumsäure wird von Kalilauge aufgenommen und unter Zusatz von viel Salmiak eingedampft. Beim Glühen des trocknen Rückstandes wird Osmium reducirt und hinterbleibt beim Auswaschen mit Wasser als schwarzes Pulver. Auch beim Glühen von Schwefelosmium hinterbleibt metallisch glänzendes Osmium, das um so dichter ist, je höher die dabei angewendete Hitze war. Das specif. Gewicht desselben im dichtesten Zustand beträgt 21,4. Als krystallinisches Pulver, von grosser Härte, erhält man es durch Glühen mit Zinn und Behandeln der erkalteten Masse mit Salzsäure, welche das Zinn auflöst. Es verflüchtigt sich in heftiger Weissglühhitze, ohne zu schmelzen; an der Luft verbrennt es, um so leichter je feiner zertheilt es ist, zu flüchtiger Osmiumsäure. Salpetersäure und Königswasser lösen das Metall zu Osmiumsäure auf.

720. Man kennt drei Verbindungen desselben mit Sauerstoff in freiem Zustande:

1) Osmiumoxydul, $Os\,O$;
2) Osmiumoxyd, $Os\,O_2$;
3) Osmiumsäure, $Os\,O_4$.

Die Osmiumsäure sublimirt beim Erhitzen von Osmium im Sauerstoffstrom in farblosen, glänzenden Nadeln, die beim Erhitzen leicht schmelzen. Sie siedet schon unter 100° C. Ihr Dampf, dessen Dichtigkeit 8,88 beträgt, riecht unerträglich stechend und greift Lunge und Schleimhäute heftig an. Sie wird von Wasser absorbirt und aus der Lösung scheiden fast alle Metalle, selbst Quecksilber und Silber metallisches Osmium als schwarzes Pulver ab. In Verbindung mit Kali kann sie durch Eindampfen als dunkelrothe Masse erhalten werden.

721. Erhitzt man Osmium in trocknem Chlorgas, so entsteht zuerst Einfach-Chlorosmium, OsCl, als dunkelgrünes Sublimat, das von wenig Wasser zu einer grünen Flüssigkeit gelöst wird. Durch Chlorgas verwandelt es sich in Zweifach-Chlorosmium, $OsCl_2$, welches als rothes Pulver sich absetzt. Mit Chlorkalium gemengtes Osmium wird durch Chlorgas in Zweifach-Chlorosmium-Kalium verwandelt, das aus kochendem Wasser in dunkelbraunen regulären Octaëdern krystallisirt. Durch Zerlegung dieser Chlorverbindungen mit Kali oder kohlensaurem Kali erhält man die entsprechenden Oxyde. Osmiumchlorid sowohl als auch Osmiumsäure werden durch Behandlung ihrer wässerigen Lösung mit Schwefelwasserstoffgas in Schwefelosmium verwandelt, das als schwarzes Pulver niederfällt.

722. Die zuletzt beschriebenen Metalle, Platin, Palladium, Iridium und Osmium kommen fast immer zusammen vor; sie sind jedoch noch von Rhodium und Ruthenium in geringer Menge begleitet. Diese sogenannten Platinmetalle bilden eine eigenthümliche Gruppe, welche analoge Verbindungsverhältnisse zeigt. Sie zerfällt in zwei Classen: 1) von dem specif. Gewicht 11 bis 12 und Aequivalent 52 bis 53; 2) von dem specif. Gewicht 21,1 bis 21,4 und dem Aequivalent 98,6 bis 100:

	Specif. Gew.	Aeq.		Specif. Gew.	Aeq.
Ru	11,3	52	Os	21,4	99
Rh	12,1	bis	Ir	21,1	bis
Pd	11,8	53	Pt	21,3	100.

Gewichtsverhältnisse der chemischen Verbindungen.

Lehre von den chemischen Aequivalenten.

723. Lange Zeit hindurch betrachtete man die Gewichtsverhältnisse, nach welchen die Verbindung der verschiedenen Körper stattfindet, als ganz unwesentlich, und erst gegen Ende des vorigen Jahrhunderts bestimmte man die bei chemischen Erscheinungen stattfindenden Vorgänge nach Maass und Gewicht. Es wurde hierdurch eine neue, und zwar eine der wichtigsten Eigenschaften in Betracht gezogen, und die grossen Fortschritte, welche die wissenschaftliche Chemie seitdem gemacht hat, müssen zum grossen Theil diesem Umstande zugeschrieben werden. Die Chemiker beschäftigten sich von da an eifrigst mit der Bestimmung der Zusammensetzung aller Verbindungen; das Verfahren der chemischen Analyse verbesserte sich allmälig, und man entdeckte bald eine Anzahl der merkwürdigsten Gesetze, welche den Gewichtsverhältnissen der chemischen Verbindungen zu Grunde liegen. Die Gesammtheit dieser Gesetze begreift man unter der *Lehre von den chemischen Aequivalenten;* wir wollen sie jetzt, indem wir uns nur auf die durch Versuche gefundenen Thatsachen stützen und ohne eine Hypothese einzuführen, darlegen.

724. Eine jede chemische Verbindung enthält die einfachen Stoffe, welche sie zusammensetzen, stets in dem nämlichen Verhältniss mit einander vereinigt. Vergleicht man die Gewichte der einzelnen unter einander verbundenen Stoffe mit dem Gewicht der daraus hervorgehenden Verbindung, so findet man letzteres immer gleich der Summe der Gewichte der in Verbindung getretenen Stoffe. Die Erfahrung hat also ge-

lehrt: *dass die Stoffe bei ihrer Vereinigung ihre ursprünglichen Gewichte beibehalten.*

725. Man unterscheidet bei den chemischen Verbindungen zwei verschiedene Arten: 1) *Verbindungen nach festen Verhältnissen*, und 2) *Verbindungen nach veränderlichen Verhältnissen der Bestandtheile*. Erstere finden stets in demselben Gewichtsverhältniss statt, im Falle die daraus entstehende Verbindung dieselben chemischen und physikalischen Eigenschaften besitzt. Ist der eine oder der andere Bestandtheil im Ueberschuss vorhanden, so bleibt eine gewisse Menge desselben in unverbundenem Zustande übrig. Bei den Verbindungen in veränderlichen Verhältnissen kann dagegen mehr oder weniger von dem einen Körper sich mit derselben Menge des andern Körpers verbinden, ohne dass die Eigenschaften der Verbindung eine *wesentliche* Aenderung erleiden. In letzterem Falle können die beiden Körper sich entweder *in jedem beliebigen Verhältniss* zu einer gleichartigen Verbindung vereinigen, oder es geschieht dies nur innerhalb gewisser *Grenzen*. Silber und Gold lassen sich in jedem beliebigen Verhältniss zu gleichartigen Verbindungen zusammenschmelzen, eben so Schwefel und Selen, salpetersaures Kali und salpetersaures Natron; Chlornatrium lässt sich mit Wasser in zahllosen Verhältnissen zu homogenen Lösungen vermischen, doch können auf 100 Thle. Wasser *nicht mehr* als 41 Thle. Chlornatrium gelöst werden. Wenn Chlor mit Eisen zusammenkommt, so nehmen 100 Thle. Eisen zuerst 126,8 Thle. Chlor auf und bilden damit einen homogenen Körper, das *Eisenchlorür*; kommt mehr Chlor hinzu, so hört die Gleichartigkeit auf, bis noch 63,4 Thle. hinzugetreten sind, worauf wieder *nur eine* homogene Verbindung, das *Eisenchlorid*, entstanden ist. Es sind dies mithin zwei Verbindungen in festen Verhältnissen der Bestandtheile.

Zu den Verbindungen in wechselnden Verhältnissen gehören namentlich die Auflösungen fester, flüssiger und gasförmiger Körper in Wasser oder andern Flüssigkeiten, und die Legirungen der Metalle (in der Regel).

Gesetze der Verbindungen in festen Verhältnissen.

726. *Wenn zwei Stoffe sich in mehreren Verhältnissen verbinden, so stehen die mit derselben Menge des einen Stoffes verbundenen Mengen des zweiten Stoffes unter sich in*

einem sehr einfachen Verhältniss, welches z. B. durch die Zahlen

$$1 : \tfrac{3}{2} : 2 : \tfrac{5}{2} : 3 : \tfrac{7}{2} : 4 : 5 : 7 \ldots$$

ausgedrückt wird.

Um eine klare Einsicht in dieses Gesetz zu geben, wollen wir ein Beispiel anführen:

Der Stickstoff bildet mit dem Sauerstoff fünf bestimmte Verbindungen (121.) von folgender procentischer Zusammensetzung:

Stickstoffoxydul . .	Stickstoff . .	63,63
	Sauerstoff .	36,37
		100,00.
Stickstoffoxyd . .	Stickstoff . .	46,66
	Sauerstoff .	53,34
		100,00.
Salpetrige Säure .	Stickstoff . .	36,84
	Sauerstoff .	63,16
		100,00.
Untersalpetersäure .	Stickstoff . .	30,43
	Sauerstoff .	69,57
		100,00.
Salpetersäure . . .	Stickstoff . .	25,93
	Sauerstoff .	74,07
		100,00.

Der erste Anblick dieser Zusammensetzungen lässt keine Gesetzmässigkeit wahrnehmen; berechnet man aber die Zusammensetzung der verschiedenen Verbindungen auf ein und dasselbe Gewicht des einen darin enthaltenen Stoffs, z. B. des Stickstoffs, so wird es sogleich in die Augen fallen, dass die damit verbundenen Sauerstoffmengen in dem Verhältniss von 1 : 2 : 3 : 4 : 5 stehen. Es ist hierbei natürlich vollkommen einerlei, welche Menge von Stickstoff man der Berechnung zu Grunde legt; wir wollen, aus später leicht einzusehenden Gründen, dieses unveränderliche Gewicht Stickstoff = 14 annehmen, und die Zusammensetzung der verschiedenen Oxydationsstufen des Stickstoffs hierauf beziehen:

Stickstoffoxydul . .	Stickstoff . .	14
	Sauerstoff .	8
		22.

Stickstoffoxyd . . .	Stickstoff . .	14
	Sauerstoff .	16
		30.
Salpetrige Säure .	Stickstoff . .	14
	Sauerstoff .	24
		38.
Untersalpetersäure .	Stickstoff . .	14
	Sauerstoff .	32
		46.
Salpetersäure . . .	Stickstoff . .	14
	Sauerstoff .	40
		54.

Die mit 14 Gewthln. Stickstoff verbundenen Sauerstoffmengen 8, 16, 24, 32, 40 stehen, wie leicht zu sehen, in dem Verhältniss von 1 : 2 : 3 : 4 : 5.

Aehnliche Verhältnisse bestehen für die Verbindungen aller einfachen Stoffe; der Versuch hat also ergeben: *dass, wenn ein einfacher Körper A mehrere Verbindungen mit einem anderen einfachen Körper B eingeht, und man berechnet die Zusammensetzung der verschiedenen Verbindungen für dasselbe Gewicht des Körpers A, so stehen die Gewichtsmengen des Stoffs B unter sich in einem sehr einfachen Verhältniss.* Dieses Gesetz ist unter dem Namen: *Gesetz der multiplen Proportionen* bekannt.

727. Zwischen den Gewichten der einfachen Stoffe, welche durch ihre Vereinigung die unzähligen, jetzt schon bekannten Verbindungen bilden, bestehen aber noch weit merkwürdigere Beziehungen, als die soeben erwähnten. Bevor wir diese jedoch in ihrer Allgemeinheit aussprechen, wollen wir sie an einigen Beispielen näher kennen lehren.

Ein Gewichtstheil Wasserstoff verbindet sich, wie wir früher sahen, mit

8	oder 2 × 8 Gewichtstheilen	Sauerstoff;
16	„ 2 × 16 „	Schwefel;
39,5	„	Selen;
35,5	„	Chlor;
80	„	Brom;
127	„	Jod.

Untersuchen wir jetzt, in welchem Verhältniss diese Stoffe sich unter einander verbinden:

16 Gewthle. Schwefel, die Menge, welche sich mit 1 Gewthl.

Wasserstoff vereinigt, verbinden sich mit 8 Gewthln. Sauerstoff zu unterschwefliger Säure, mit 2 . 8 = 16 Gewthln. Sauerstoff zu schwefliger Säure, mit 3 . 8 = 24 Gewthln. Sauerstoff zu Schwefelsäure. In allen diesen Verbindungen sind mithin auf 16 Gewthle. Schwefel 8 oder Multipla von 8 Gewthln. Sauerstoff enthalten, also von derselben Sauerstoffmenge, die in dem Wasser mit 1 Gewthl. Wasserstoff verbunden ist.

39,5 Gewthle. Selen vereinigen sich mit 2 . 8 = 16 Thln. Sauerstoff zu seleniger Säure und mit 3 . 8 = 24 Thln. Sauerstoff zu Selensäure. 35,5 Gewthle. Chlor sind in der unterchlorigen Säure mit 8 Gewthln. Sauerstoff, und in den übrigen Säuren des Chlors mit 3 . 8, 4 . 8 und 5 . 8 Gewthln. Sauerstoff verbunden. 80 Gewthle. Brom vereinigen sich mit 5 . 8 = 40 Gewthln. Sauerstoff zu Bromsäure, 127 Gewthle. Jod geben mit 4 . 8 oder 5 . 8 oder 7 . 8 Gewthln. Sauerstoff Unterjodsäure, Jodsäure und Ueberjodsäure.

728. Wenn wir für den Augenblick bei den sieben Metalloïden stehen bleiben, deren Verbindungen wir soeben betrachtet haben, so finden wir die, unmittelbar aus der Analyse hervorgehende, bemerkenswerthe Thatsache: *dass die mit 1 Gewthl. Wasserstoff verbundene Menge eines Metalloïds sich auch mit 8 Gewthln. Sauerstoff (der in dem Wasser mit 1 Gewthl. Wasserstoff verbundenen Sauerstoffmenge) oder Vielfachen von 8 mit den Zahlen: $^3/_2$, 2, $^5/_2$, 3, 4, 5, 7 zu vereinigen vermag, und dass dieses die einzig möglichen Verbindungen sind.*

Die Gewichtsmengen 1 Wasserstoff, 8 Sauerstoff, 39,5 Selen, 35,5 Chlor, 80,0 Brom, 127,0 Jod besitzen also die bemerkenswerthe Eigenschaft: einander in entsprechenden Verbindungen zu ersetzen; sie haben ähnlichen Wirkungswerth oder sie sind einander äquivalent. Aus diesem Grunde hat man obige Gewichtsmengen Aequivalentgewichte oder chemische Aequivalente genannt.

729. Obige sieben einfache Stoffe sind nicht die einzigen, welche diese Eigenschaften besitzen, sondern alle einfachen Körper zeigen sie in gleicher Weise. Wir wollen dies noch an einigen anderen Beispielen zeigen, um die Thatsache noch bestimmter einzuprägen und keinen Zweifel an der Allgemeinheit des Gesetzes zu lassen.

Wir haben oben (726.) angegeben, dass 14 Gewthle. Stickstoff sich mit 8; 2 . 8; 3 . 8; 4 . 8 und 5 . 8 Gewthln. Sauerstoff vereinigen. Man kennt nur eine Verbindung des Wasserstoffs mit Stickstoff für sich; in dieser sind auf 14 Gewthle.

Stickstoff 3 Gewthle. oder 3 Aeq. Wasserstoff verbunden. In dem Chlorstickstoff sind auf 14 Gewthle. Stickstoff 3 . 35,5 Gewthle. oder 3 Aeq. Chlor enthalten. Wir nennen daher diese Gewichtsmenge Stickstoff, 14 Gewthle. das Aequivalent des Stickstoffs.

In gleicher Weise finden wir, dass 31 Gewthle. Phosphor sich mit 8; 3 . 8 oder 5 . 8 Gewthln. Sauerstoff, mit 3 . 35,5 oder 5 . 35,5 Gewthln. Chlor vereinigen können, also entweder mit den Aequivalentgewichten dieser Metalloïde, oder Multiplen davon. 39 Gewthle. Kalium vereinigen sich mit 8 Gewthln. Sauerstoff; mit 16; 2 . 16; 3 . 16; 4 . 16 oder 5 . 16 Gewthln. Schwefel; mit 35,5 Gewthln. Chlor u. s. w. Es giebt also eine bestimmte Gewichtsmenge Kalium, welche sich mit einem oder mehreren Aequivalenten der Metalloïde vereinigt. Diese Menge Kalium (39 Gewthle.) nennen wir das Aequivalent des Kaliums.

730. Wir könnten in gleicher Weise die Zusammensetzung der Verbindungen aller einfachen Körper vornehmen, und wir würden dabei finden, dass für jeden derselben ein bestimmtes Gewicht angenommen werden kann, mit dem er sich mit den äquivalenten Mengen anderer einfachen Körper verbindet; wir nennen dieses Gewicht das Aequivalent oder Mischungsgewicht des Körpers.

Alle Verbindungen der einfachen Körper gehen daher nach diesen Aequivalenten oder Multiplen derselben mit den einfachen Zahlen 1, $^3/_2$, 2, $^5/_2$, 3 . . . vor sich.

Da die Aequivalentgewichte nur Verhältnisszahlen sind, nach welchen sich die Stoffe mit einander vereinigen, so ist es einerlei, welche Zahl man dabei zur Einheit annimmt. Die Chemiker haben hierbei anfangs das Aequivalent des Wasserstoffs, weil es das kleinste ist, = 1 gesetzt, und hierauf die Aequivalente sämmtlicher anderen Stoffe bezogen. Später wählte man das Aequivalent des Sauerstoffs zur Einheit, setzte es = 100, und berechnete hiernach die Aequivalente der einfachen Stoffe. In neuerer Zeit ist man zu der älteren Bezeichnungsweise wieder zurückgekehrt, und die meisten Chemiker nehmen jetzt bei der Berechnung der Aequivalente das Aequivalent des Wasserstoffs zur Einheit an. Wir geben in der folgenden Tafel die bis jetzt bekannten Aequivalente der einfachen Stoffe nach beiden Berechnungsweisen:

Tafel
der
chemischen Aequivalente der einfachen Stoffe.

Namen der Elemente.	Zeichen.	Berechnet auf Wasserstoff = 1.	Berechnet auf Sauerstoff = 100.
Sauerstoff	O	8,0	100,0
Wasserstoff	H	1,0	12,5
Stickstoff	N	14,0	175,0
Schwefel	S	16,0	200,0
Selen	Se	39,5	493,7
Tellur	Te	64,5	806,5
Chlor	Cl	35,5	443,7
Brom	Br	80,0	1000,0
Jod	J	127,0	1587,5
Fluor	Fl	19,0	237,5
Phosphor	P	31,0	387,5
Arsen	As	75,0	937,5
Bor	Bo	11,0	137,5
Kiesel	Si	14,2	177,8
Kohlenstoff	C	6,0	75,0
Kalium	K	39,0	487,5
Natrium	Na	23,0	287,5
Lithium	Li	6,5	82,5
Cäsium *)	Cs	121	1512
Barium	Ba	68,6	857,0
Strontium	Sr	43,9	548,2
Calcium	Ca	20,0	250,0
Magnesium	Mg	12,0	150,0
Aluminium	Al	13,6	170,4
Glycium	Gl	7,0	87,5
Zirkonium	Z	33,5	418,9
Thorium	Th	59,5	743,9
Yttrium	Y	34,0	437,0
Erbium	Er	?	?
Terbium	Tr	?	?

*) Cäsium nennt Bunsen ein kürzlich von ihm entdecktes Alkalimetall.

Namen der Elemente.	Zeichen.	Berechnet auf Wasserstoff = 1.	Berechnet auf Sauerstoff = 100.
Cerium	Ce	46,0	575,0
Lanthan	La	46,0	575,0
Didym	Di	48,0	600,0
Mangan	Mn	27,0	337,5
Eisen	Fe	28,0	350,0
Chrom	Cr	26,2	328,0
Kobalt	Co	30,0	375,0
Nickel	Ni	29,0	362,5
Zink	Zn	32,5	406,0
Kadmium	Cd	56,0	700,0
Kupfer	Cu	31,7	396,6
Blei	Pb	103,5	1293,7
Zinn	Sn	59,0	737,5
Titan	Ti	25,0	312,5
Tantal	Ta	68,8	860,3
Niobium	Ni	48,9	611
Dian	Di	?	?
Wismuth	Bi	208	2600
Antimon	Sb	120,3	1503,8
Uran	U	60,0	750,0
Wolfram	W	92,0	1150,0
Molybdän	Mo	46,0	575,0
Vanadin	Va	68,5	856,0
Quecksilber	Hg	100,0	1250,0
Silber	Ag	108,0	1350,0
Gold	Au	196,0	2450,0
Platin	Pt	99,0	1237,5
Iridium	Ir	98,6	1232,0
Palladium	Pd	53,0	662,5
Rhodium	Rh	52,0	650,0
Ruthenium	Ru	52,0	650,0
Osmium	Os	100,0	1250,0

731. Die Kenntniss der chemischen Aequivalente erlaubt uns, die Zusammensetzung der Verbindungen auf eine sehr einfache Weise darzustellen, so dass man dieselbe, wenn man die Aequivalentzahlen der einfachen Stoffe kennt, leicht in Zahlen berechnen kann.

Stellt man nämlich das Aequivalent des Sauerstoffs durch O, das des Wasserstoffs durch H, das des Selens durch Se, das des Schwefels durch S, das des Chlors durch Cl, das des Broms durch Br, das des Jods durch J, das des Phosphors durch P, das des Kohlenstoffs durch C, das des Kaliums durch K, das des Mangans durch Mn u. s. w. dar: so kann man die Verbindungen dieser Stoffe mit Wasserstoff durch: HO, HO_2, HS, HS_2, HSe, NH_3, HCl, HBr, HJ, P_2H, PH_2, PH_3, CH, CH_2 bezeichnen. Die Verbindungen des Schwefels mit Sauerstoff werden ferner durch SO, SO_2, $SO^5/_2$, SO_3 dargestellt; die Verbindungen des Stickstoffs mit dem Sauerstoff werden geschrieben: NO, NO_2, NO_3, NO_4, NO_5; die Verbindungen des Phosphors mit Chlor erhalten die Bezeichnung: PCl_3, PCl_5 u. s. w.

Diese Bezeichnungen, welche man chemische Formeln nennt, haben wir in diesem Buche fortwährend angewendet.

732. Die Lehre von den chemischen Aequivalenten, die wir soeben an den binären Verbindungen der einfachen Stoffe entwickelt haben, lässt sich in gleicher Weise auf die zahlreichen Verbindungen der binären Körper unter sich anwenden. Wir wollen dies an den Verbindungen der Säuren mit Basen, an den Salzen also, nachweisen:

Wir werden zeigen, *dass die Summe der Aequivalente der einfachen, in einer Verbindung enthaltenen Stoffe das Aequivalent der Verbindung darstellt*, insofern sie die nämliche Rolle in den Verbindungen des zusammengesetzten Körpers spielt, wie das Aequivalent des einfachen Stoffes in den binären Verbindungen.

Die chemische Formel der Schwefelsäure ist SO_3; die Summe der Aequivalente ihrer Elemente beträgt:

1 Aeq.	Schwefel	16,0
3 »	Sauerstoff	24,0
		40,0.

Für die Salpetersäure, deren Formel NO_5 ist, finden wir in ähnlicher Weise die Summe der Aequivalente gleich 54,0. Die Summe der Aequivalente beträgt ferner

in dem	Kali, KO	47,0,
» »	Natron, NaO	31,0,
» »	Baryt, BaO	76,6,
» »	Kalk, CaO	28,0,
» »	Eisenoxydul, FeO . . .	36,0,
» »	Manganoxydul, MnO .	35,0,
» »	Bleioxyd, PbO	111,5.

Die chemische Analyse hat nun ergeben, dass die Gewichtsmenge 40 Schwefelsäure sich mit 47,0 Gewthln. Kali, 31,0 Gewthln. Natron, 76,6 Baryt, 28 Kalk u. s. w. zu neutralen schwefelsauren Salzen verbindet, kurz *mit einer Menge des Metalloxyds, deren Gewicht durch die Summe der Aequivalente seiner Bestandtheile ausgedrückt wird.* Diese Gewichte sind also gleichwerthig, äquivalent, in Beziehung auf ihre Fähigkeit, mit einer bestimmten Menge von Schwefelsäure sich zu neutralen Salzen zu verbinden. Jedes dieser Gewichte der Basen enthält 1 Aeq. oder 8 Gewthle. Sauerstoff; die 40 Gewthle. Schwefelsäure enthalten 24 Gewthle. oder 3 Aeq. Sauerstoff. Es folgt hieraus, dass in allen neutralen schwefelsauren Salzen die in der Säure enthaltene Sauerstoffmenge das Dreifache der Sauerstoffmenge der Basis ist. Diese an den löslichen und starken Basen leicht nachzuweisende Thatsache wurde auch auf die schwachen und unlöslichen Basen, welche die Wirkung der starken Säuren auf die Lackmustinctur nicht aufzuheben vermögen, ausgedehnt, und wir haben hierauf die Definition der neutralen Salze (272.) gegründet.

Bestimmt man in ähnlicher Weise die Menge der mit den angeführten Mengen der Basen zu neutralen Salzen verbundenen Salpetersäure, so findet man stets dasselbe Gewicht, nämlich 54 Gewthle. Salpetersäure, und dies ist auch die Summe der Aequivalente der in der Salpetersäure enthaltenen einfachen Stoffe. In allen neutralen salpetersauren Salzen ist der Sauerstoffgehalt der Salpetersäure fünfmal so gross als der Sauerstoffgehalt der Basis.

Alle bekannten Säuren und Basen haben ähnliche Resultate ergeben, und wir können also das Gesetz aussprechen: Die Summe der Aequivalente der Bestandtheile von Säuren und Basen drücken das Verhältniss aus, in welchem sich die Säuren und Basen zu neutralen Salzen vereinigen.

Man leitet ferner noch daraus den Satz ab: In allen neutralen Salzen der nämlichen Säure steht der Sauerstoffgehalt der Säure zu dem der Basis immer in demselben Verhältniss.

733. Es ergiebt sich aus den vorhergehenden Gesetzen, dass man das Aequivalent einer Säure bestimmt, wenn man die mit einem Aequivalent einer einzigen Basis zu einem neutralen Salze verbundene Menge der Säure ermittelt. Wen-

den wir diese Bestimmungsweise auf die unterschweflige Säure und die Unterschwefelsäure an, deren Formeln wir vorher SO und $SO^5/_2$ geschrieben haben, so finden wir, dass dieselben S_2O_2 und S_2O_5 geschrieben werden müssen; denn die nach letzteren Formeln berechneten Mengen der beiden Säuren sind in den neutralen Salzen derselben mit 1 Aeq. Kali, 1 Aeq. Natron u. s. w. verbunden.

734. Es giebt einige Fälle, in welchen man häufig unrichtig unter dem Aequivalent einer Säure oder Basis nicht die im Vorhergehenden angegebene Menge versteht, sondern in denen man annimmt, dass 1 Aeq. einer Säure sich mit 2, 3 oder mehr Aeq. einer Basis zu neutralen Salzen vereinigen kann; in ähnlicher Weise giebt es Basen, welche nicht mit 1 Aeq. einer Säure, sondern mit 2, 3 Aeq. derselben in den neutralen Salzen verbunden sind. Wir haben bei der Beschreibung der phosphorsauren Salze (397.) gezeigt, dass 71 Gewichtstheile Phosphorsäure (die durch die Formel PO_5 dargestellte Menge) sich mit 31,0 Gewichtstheilen Natron (1 Aeq. Natron) oder mit 62,0 Gewichtstheilen, oder mit 93,0 Gewichtstheilen (3 Aeq. Natron) verbinden können; das letzte Salz muss als das neutrale betrachtet werden, sowie überhaupt diejenigen phosphorsauren Salze neutral genannt werden, in welchen PO_5 mit 3 Aeq. Basis (RO) verbunden ist. Die Phosphorsäure ist also eine dreibasische Säure, indem PO_5 3 Aeq. Phosphorsäure bezeichnet. In den neutralen pyrophosphorsauren Salzen sind mit 71 Gewichtstheilen Pyrophosphorsäure (PO_5) 2 Aeq. Basis (RO) verbunden, und die Pyrophosphorsäure ist daher eine zweibasische Säure. Im Allgemeinen nennt man die Säuren, von welchen eine nicht theilbare Menge (ein Atom) sich mit mehr als 1 Aeq. Basis zu einem neutralen Salz verbindet, mehrbasische Säuren.

Da in den neutralen schwefelsauren Salzen der Sauerstoffgehalt der Säure dreimal so gross ist als der Sauerstoffgehalt der Basis, so müssen die Oxyde, deren Formel mehr als 1 Aeq. Sauerstoff enthält, wie z. B. Eisenoxyd, Fe_2O_3, Chromoxyd, Cr_2O_3, Alaunerde, Al_2O_3, Zinnoxyd, SnO_2, u. s. w., sich nicht mit 1 Aeq. Schwefelsäure (SO_3), sondern mit mehr als einem (z. B. 3) Aequivalent Schwefelsäure zu neutralen Salzen vereinigen. Man könnte diese Oxyde mehrsäurige Basen nennen. Das neutrale schwefelsaure Eisenoxyd besitzt also die Formel $Fe_2O_3 . 3 SO_3$.

735. Taucht man ein Kupferblech in eine ganz neutrale

Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, $AgO . NO_5$, so schlägt sich das Silber vollständig nieder, und eine entsprechende Menge von Kupfer löst sich auf; das Kupfer tritt an die Stelle des Silbers und bildet salpetersaures Kupferoxyd, $CuO . NO_5$. Bestimmt man die Gewichtsmengen des gefällten Silbers und die des gelösten Kupfers, so findet man, dass sie in dem Verhältniss von 108 : 31,7 stehen. Dieselben Mengen, nämlich 108 Silber und 31,7 Kupfer, vereinigen sich aber mit 8 Sauerstoff zu Silberoxyd, AgO, und Kupferoxyd, CuO.

Bringt man in die hierdurch erhaltene Lösung von salpetersaurem Kupferoxyd Kadmium, so wird das Kupfer metallisch abgeschieden, und eine gewisse Menge von Kadmium löst sich als salpetersaures Kadmiumoxyd, $CdO . NO_5$, auf. Der Versuch ergiebt hierbei, dass für 31,7 Gewichtstheile Kupfer 56,0 Gewichtstheile Kadmium sich lösen; diese Gewichte drücken gleichfalls die mit 8 Gewichtstheilen Sauerstoff in dem Kupferoxyd und Kadmiumoxyd verbundenen Mengen dieser Metalle aus.

Taucht man endlich einen Zinkstreifen in die Lösung des salpetersauren Kadmiumoxyds, so schlägt sich das Kadmium nieder, und an dessen Stelle löst sich eine gewisse Menge von Zink auf. Die Gewichte beider stehen in dem Verhältniss von 56,0 : 32,5; dies sind aber auch die Mengen beider Metalle, welche sich mit 8 Gewichtstheilen Sauerstoff zu Zinkoxyd und Kadmiumoxyd verbinden.

Wir haben also mit Recht als Aequivalente des Silbers, Kupfers, Kadmiums und Zinks die Zahlen 108, 31,7, 56,0 und 32,5 genommen; denn diese Mengen ersetzen sich gegenseitig in entsprechenden Verbindungen.

736. Wie schon (32.) erwähnt wurde, schreibt man die chemischen Formeln der Salze gewöhnlich in der Weise, dass man die Formel der Säure auf die Formel der Basis folgen lässt und beide durch einen Punkt trennt. Das neutrale schwefelsaure Kali erhält daher die Formel $KO . SO_3$, und der salpetersaure Kalk $CaO . NO_5$. Als Aequivalent eines Salzes betrachtet man die Summe der Aequivalente der darin enthaltenen einfachen Stoffe. Die chemische Formel eines Salzes drückt also auch sein Aequivalent aus. Der Versuch hat in der That ergeben, dass in den Verbindungen der Salze unter einander (in den Doppelsalzen) die auf die erwähnte Weise berechneten Summen die Gewichtsmengen ausdrücken, nach

welchen die einfachen Salze sich vereinigt haben. Wir wollen hiervon ein Beispiel anführen:

Die schwefelsaure Alaunerde, $Al_2O_3 . 3SO_3$, bildet, wie (477.) erwähnt wurde, mit schwefelsaurem Kali ($KO . SO_3$), schwefelsaurem Natron ($NaO . SO_3$) und schwefelsaurem Ammoniak ($NH_3 . HO . SO_3$) Doppelsalze, die sogenannten Alaune. Das Aequivalent der schwefelsauren Alaunerde findet man (732.) durch Addition der Aequivalente ihrer Bestandtheile gleich 171,2. Sucht man nun, durch den Versuch, die in den Alaunen mit 171,2 Gewichtstheilen schwefelsaurer Alaunerde verbundenen Mengen von schwefelsaurem Kali, schwefelsaurem Natron und schwefelsaurem Ammoniak, so findet man sie gleich: 87, 71 und 66. Dies ist aber genau dieselbe Menge, welche man durch Addition der Aequivalente der in dem schwefelsauren Kali, Natron und Ammoniak enthaltenen einfachen Stoffe erhält.

Andererseits verbinden sich schwefelsaures Kali, Natron und Ammoniak mit dem schwefelsauren Manganoxyd ($Mn_2O_3 . 3SO_3$), schwefelsaurem Eisenoxyd ($Fe_2O_3 . 3SO_3$) und schwefelsaurem Chromoxyd ($Cr_2O_3 . 3SO_3$) zu dem Alaun ähnlichen Doppelsalzen. Ermittelt man, durch den Versuch, die mit 1 Aeq. schwefelsaurem Kali, Natron oder Ammoniak verbundenen Mengen dieser schwefelsauren Salze, so findet man, dass diese Gewichte durch die Zahlen dargestellt werden, welche man auch durch Addition der Aequivalente der in dem schwefelsauren Manganoxyd, Eisenoxyd und Chromoxyd vorhandenen Elemente erhält.

737. Die Chemiker haben das Gesetz, welches wir nach und nach entwickelt haben, durch Versuche allein, und ohne irgend eine Hypothese anzunehmen, auf die binären Verbindungen aller einfachen Stoffe, auf die durch die Vereinigung sämmtlicher elektronegativen Körper mit elektropositiven Körpern entstehenden Salze, und auf die Verbindungen der Salze unter sich ausgedehnt, und sie nehmen hiernach das allgemeine Gesetz an: Das Aequivalent eines Körpers ist die Summe der Aequivalente der einfachen, in der Verbindung enthaltenen Stoffe, welche nach der für den Körper angenommenen Formel berechnet wird. Die chemische Formel kann daher als Ausdruck des Aequivalents (oder eines Multiplums desselben) der Verbindung betrachtet werden.

738. Bei der Aufstellung der chemischen Formel einer Ver-

bindung stützt man sich häufig auf die Erfahrung, dass die mit ähnlichen chemischen Eigenschaften begabten Verbindungen entsprechend zusammengesetzt sind.

Man hat ferner beobachtet, dass die Verbindungen von ähnlicher Zusammensetzung im Allgemeinen einerlei Krystallform besitzen, oder dass nur geringe Unterschiede in den Winkeln solcher Krystalle vorkommen. Dieses Gesetz ist unter dem Namen: Gesetz des Isomorphismus bekannt (15.).

Die isomorphen Körper können unter geeigneten Umständen sich in beliebigem Verhältniss ersetzen, ohne dass eine irgend bedeutende Aenderung in der Krystallform der Verbindung erfolgt. Kohlensaurer Kalk, $CaO.CO_2$, kohlensaure Magnesia, $MgO.CO_2$, kohlensaures Eisenoxydul, $FeO . CO_2$, und kohlensaures Manganoxydul, $MnO . CO_2$, kommen in der Natur in Rhomboëdern krystallisirt vor, deren Winkel nur wenig von einander abweichen. Man findet ferner nur sehr wenig von diesen verschiedene Rhomboëder, welche gleichzeitig kohlensauren Kalk, kohlensaure Magnesia, kohlensaures Eisenoxydul und kohlensaures Manganoxydul in unendlich wechselndem Verhältniss enthalten. Aus einer Mischung der Lösungen von schwefelsaurem Kupferoxyd und schwefelsaurem Eisenoxydul scheiden sich Krystalle aus, welche gleichzeitig beide schwefelsaure Salze, in wechselnden Verhältnissen verbunden, enthalten, und diese Krystalle besitzen dieselbe Krystallform, wie jedes der einzelnen Salze für sich.

Das Gesetz des Isomorphismus liefert sehr werthvolle Anhaltspunkte für die Aufstellung der chemischen Formeln.

Beziehungen der Aequivalentgewichte zu einander.

739. Wenn wir die hinsichtlich ihrer chemischen Eigenschaften einander ähnlichen Elemente in Gruppen nach steigendem Aequivalent ordnen, so zeigt sich häufig bei ihnen annähernd dieselbe Differenz der Atomgewichte.

Dies findet z. B. bei folgenden Reihen statt:

	Differenz		Differenz
N = 14		Fl = 19	
	17		16,5
P = 31		Cl = 35,5	
	44		44,5
As = 75		Br = 80	
	45,3		47
Sb = 120,3		J = 127	

wo die Differenzen in beiden Reihen annähernd übereinstimmen; ferner bei

	Differenz		Differenz
O = 8		Mg = 12	
	8		8
Se = 16		Ca = 20	
	23,5		23,8
Se = 39,5		Sr = 43,8	
	24,5		24,8
Te = 64,0		Ba = 68,6	

In der Reihe Cr = 26,2; Mn = 27; Fe = 28; Ni = 29; Co = 30 ist die Differenz jedes Gliedes (des ersten ausgenommen) von dem folgenden = 1.

In der Reihe Li = 6,6; Na = 23; K = 39 ist die Differenz nahezu 16.

Es folgt hieraus, dass das Aequivalent des Mittelgliedes nahezu das arithmetische Mittel der Aequivalente der beiden äusseren Glieder ist, wie z B.:

$$\frac{\text{K (39)} + \text{Li (6.6)}}{2} = 22{,}8 \text{ annähernd } 23 \text{ (Na)};$$

$$\frac{\text{Ba (68,6)} + \text{Ca (20)}}{2} = 44{,}3 \text{ annähernd } 43{,}8 \text{ (Sr)};$$

$$\frac{\text{Te (64)} + \text{S (16)}}{2} = 40{,}0 \text{ annähernd } 39{,}5 \text{ (Se)}.$$

Obwohl diese Uebereinstimmungen gewiss nicht zufällig sind, kennt man doch die *gesetzlichen Beziehungen* noch nicht näher.

740. Wir haben oben (730.) die chemischen Aequivalentzahlen der einfachen Stoffe zusammengestellt, und dabei in der dritten Columne das Aequivalent des Wasserstoffs zur Einheit angenommen, in der vierten dagegen das Aequivalent des Sauerstoffs = 100 gesetzt. Wie leicht einzusehen, lassen sich die Zahlen der dritten Columne aus denen der vierten durch blosse Division mit 12,5 ableiten. Der blosse Anblick der dritten Columne zeigt, dass eine grosse Anzahl der Aequivalente einfacher Stoffe durch ganze Zahlen ausgedrückt ist, oder mit anderen Worten, dass viele Aequivalente der einfachen Stoffe Vielfache von dem Aequivalente des Wasserstoffs sind. Es ist dies in der That bei folgenden der Fall:

Wasserstoff	1,0
Sauerstoff	8,0
Stickstoff	14,0
Schwefel	16,0
Brom	80,0

Jod	127,0
Fluor	19,0
Phosphor	31,0
Arsen	75,0
Kohlenstoff	6,0
Kalium	39,0
Natrium	23,0
Calcium	20,0
Magnesium	12,0
Glycium	7,0
Cer	46,0
Lanthan	46,0
Didym	48,0
Mangan	27,0
Eisen	28,0
Kobalt	30,0
Nickel	29,0
Kadmium	56,0
Zinn	59,0
Titan	25,0
Uran	60,0
Wolfram	92,0
Molybdän	46,0
Quecksilber	100,0
Silber	108,0
Gold	196,0
Platin	99,0
Palladium	53,0
Rhodium	52,0
Ruthenium	52,0
Osmium	100,0.

Einige dieser Aequivalentgewichte (z. B. Cer, Lanthan, Didym, Glycium) sind jedoch noch nicht mit grosser Genauigkeit bestimmt, und sie werden nur annähernd zu den angeführten Zahlen angenommen.

Der Umstand, dass viele Aequivalentzahlen genau Multipla von dem Aequivalent des Wasserstoffs sind, hat einige Chemiker zu der Annahme veranlasst, dass die Aequivalente aller einfachen Stoffe dies seien. Es ist indessen für einige dieser Stoffe, wie für Chlor, Kupfer, Barium, Strontium, Blei und andere, nachgewiesen worden, dass ihre Aequivalente diese Beziehung nicht zeigen, und wenn auch für andere Körper durch rich-

tigere Bestimmung ihrer Aequivalentzahlen eine Uebereinstimmung mit einem Vielfachen des Wasserstoffäquivalents erzielt werden mag, so ist doch dieses kein allgemein geltendes Gesetz.

Gesetze der Volumverhältnisse.

Volumverhältnisse der gasförmigen Verbindungen.

741. Die Versuche haben das Gesetz ergeben: Verbinden sich zwei einfache Gase mit einander, so stehen die Volume derselben in einem durch einfache Zahlen ausdrückbaren Verhältniss; das Volum der hierdurch entstehenden Verbindung steht auch zu der Summe der in Verbindung getretenen Gasvolume in einem einfachen Verhältniss. Dieses Gesetz gilt nicht nur für die bei gewöhnlicher Temperatur gasförmigen Stoffe, sondern auch für die Dämpfe, vorausgesetzt, dass man letztere in einer hinreichend hohen Temperatur untersucht, so dass die Gesetze der Ausdehnung derselben sich nicht merklich von denen der permanenten Gase unterscheiden.

Wir haben im Verlaufe dieses Buches eine grosse Anzahl von Thatsachen kennen gelernt, welche jenes Gesetz begründen. Wir wollen indessen nochmals darauf zurückkommen, um die zwischen den Aequivalenten und den Volumen der gasförmigen Stoffe bestehenden innigen Beziehungen mehr hervorzuheben.

742. 2 Volume Wasserstoff vereinigen sich mit 1 Volum Sauerstoff zu 2 Vol. Wasserdampf. Da wir angenommen haben, das Wasser bestehe aus 1 Aeq. Wasserstoff und 1 Aeq. Sauerstoff, so muss 1 Aeq. Sauerstoff durch 1 Vol. Sauerstoffgas und 1 Aeq. Wasserstoff durch 2 Vol. Wasserstoffgas dargestellt werden. Das Aequivalent des Wassers im gasförmigen Zustande muss offenbar durch 2 Volume dargestellt werden, denn diese 2 Volume entsprechen dem Aequivalentgewicht, wie wir es (732.) bestimmt haben.

743. Die Verbindungen des Stickstoffs und Sauerstoffs zeigen folgende Verhältnisse. Es verbinden sich:

2 Vol.	Stickstoff mit	1 Vol.	Sauerstoff zu	2 Vol.	Stickstoffoxydul,	
2 „	„ „	2 „	„ „	4 „	Stickstoffoxyd,	
2 „	„ „	3 „	„ „		salpetriger Säure *),	
2 „	„ „	4 „	„ „	4 Vol.	Untersalpetersäure,	
2 „	„ „	5 „	„ „		Salpetersäure.	

Die Vergleichung dieser Volumverhältnisse mit den Aequivalentgewichten (729.) zeigt, dass das Aequivalent des Stickstoffs 2 Vol. dieses Gases entspricht, dass das Aequivalent des Stickstoffoxyduls 2 Vol., das des Stickstoffoxyds und der Untersalpetersäure 4 Vol. entspricht.

2 Vol. Stickstoff verbinden sich mit 6 Vol. Wasserstoff zu 4 Vol. Ammoniak.

Das Aequivalent des Ammoniakgases wird daher durch 4 Vol. dargestellt.

744. In den gasförmigen Verbindungen des Wasserstoffs mit Chlor, Brom und Jod sind vereinigt:

2 Vol.	Wasserstoff und	2 Vol.	Chlor zu	4 Vol.	Chlorwasserstoffgas;	
2 „	„ „	2 „	Brom „	4 „	Bromwasserstoffgas;	
2 „	„ „	2 „	Jod „	4 „	Jodwasserstoffgas.	

Die Vergleichung dieser Volumverhältnisse mit den Gewichtsverhältnissen nach Aequivalenten lehrt, dass, sowie das Aequivalent des Wasserstoffs durch 2 Vol., auch das Aequivalent des Chlors, Broms und Jods durch 2 Vol. dargestellt werden muss, und dass die Aequivalente der Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure 4 Vol. entsprechen.

Die Verbindungen des Chlors mit Sauerstoff zeigen folgende Beziehungen. Es vereinigen sich:

2 Vol.	Chlor mit	1 Vol.	Sauerstoff zu	2 Vol.	unterchloriger Säure;	
2 „	„ „	3 „	„ „	3 „	chloriger Säure;	
2 „	„ „	4 „	„ „	4 „	Unterchlorsäure;	
2 „	„ „	5 „	„ „		Chlorsäure;	
2 „	„ „	7 „	„ „		Ueberchlorsäure.	

Das Aequivalent der unterchlorigen Säure wird also durch 2 Vol., das der chlorigen Säure durch 3 Vol., das der Unterchlorsäure durch 4 Vol. dargestellt. Die den Aequivalenten der Chlorsäure und Ueberchlorsäure entsprechenden Volume kennt man nicht, weil diese Körper noch nicht im Dampfzustand untersucht wurden.

*) Das Aequivalentvolum der salpetrigen Säure und der Salpetersäure ist noch nicht bestimmt worden.

745. Vergleicht man die Volume zusammengesetzter Gase mit den Volumen ihrer Bestandtheile, so bemerkt man folgende Beziehungen:

1. Vereinigen sich zwei einfache Gase zu gleichen Volumen, so ist das Volum der Verbindung gleich der Summe der Volume der in Verbindung getretenen Gase. Beispiele: Stickstoffoxyd, Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure.
2. Vereinigen sich zwei Gase in dem Verhältniss von 2 : 1, so beträgt das Volum der Verbindung $^2/_3$ von der Summe der Volume der gasförmigen Bestandtheile; oder mit anderen Worten, die 3 Vol. Gas verdichten sich zu 2 Vol. Beispiele: Wasserdampf, Stickstoffoxydul, Untersalpetersäure, unterchlorige Säure und Unterchlorsäure.

Die Chemiker sind noch weiter gegangen und haben aus den vorhergehenden Gesetzen die Folgerung gezogen:

3. Enthält 1 Vol. eines aus zwei Bestandtheilen zusammengesetzten Gases 1 Vol. eines einfachen Gases, so muss das Volum des anderen gasförmigen Bestandtheils $^1/_2$ Volum betragen.

Man hat auf diese Weise das Gasvolum einiger, für sich nicht flüchtigen einfachen Stoffe aus dem bekannten Volum einer Verbindung und dem Volum des anderen darin enthaltenen Bestandtheils ermittelt. Auf diese Weise wurde die Dichtigkeit des Kohlenstoffdampfes aus der Zusammensetzung der Kohlensäure und der des Kohlenoxyds hergeleitet.

746. Es ist indessen zu bemerken, dass, obwohl die Mehrzahl der gasförmigen Verbindungen nach diesen Verhältnissen zusammengesetzt ist, doch eine nicht kleine Anzahl von Körpern eine Ausnahme bildet, so dass wir obige Sätze keineswegs als den Ausdruck eines allgemeinen Gesetzes gelten lassen dürfen.

2 Vol. Halb-Chlorquecksilber (Calomel), Hg_2Cl, enthalten 2 Vol. Quecksilberdampf und 1 Vol. Chlor; hier hat die in dem zweiten Gesetz ausgedrückte Verdichtung stattgefunden. Aber 1 Vol. Einfach-Chlorquecksilber (Sublimat), $HgCl$, enthält 1 Vol. Quecksilberdampf und 1 Vol. Chlor; dies steht mit dem ersten Gesetz in Widerspruch.

Man hat noch weit zusammengesetztere Verdichtungsverhältnisse gefunden: 1 Vol. Phosphor- oder Arsenwasserstoff enthält $1^1/_2$ Vol. Wasserstoffgas und $^1/_4$ Vol. Phosphor- oder

Arsendampf, 7 Vol. der Bestandtheile haben sich in der Verbindung zu 4 Vol. verdichtet.

747. In aller Strenge ist also nur das erste oben (741.) ausgesprochene Gesetz gültig, und zwar lässt sich dasselbe nicht nur auf die Verbindungen der einfachen Gase unter sich, sondern auch auf die Verbindungen der zusammengesetzten Gase mit einfachen oder zusammengesetzten Gasen anwenden. Allgemein ausgedrückt, heisst das Gesetz: Bei der Vereinigung zweier Gase stehen die Volume derselben in einfachem Zahlenverhältniss, und das Volum der hierbei entstehenden Verbindung steht, im Gaszustand, in einfachem Verhältniss zu der Summe der Volume der in Verbindung getretenen Gase.

Beziehungen zwischen dem Aequivalent- und dem specif. Gewicht gasförmiger Körper.

748. Vergleicht man die Aequivalentgewichte der einfachen und der zusammengesetzten Körper mit dem specif. Gewicht derselben im Gas- oder Dampfzustand, so zeigen sie einfache Beziehungen untereinander, welche besonders deutlich hervortreten, wenn man das specif. Gewicht des Wasserstoffs = 1 setzt, und ebenso das Aequivalent des Wasserstoffs zur Einheit wählt. Es ist nämlich:

	Specif. Gewicht *)		Aequivalent
	Luft = 1	Wasserstoff = 1	Wasserstoff = 1
Wasserstoff	0,0692	1	1
Sauerstoff	1,1056	16	8
Schwefel	2,211	32	16
Stickstoff	0,9713	14	14
Chlor	2,458	35,5	35,5
Brom	5,585	80	80
Jod	8,784	127	127
Quecksilber	6,92	100	100
Wasser	0,622	9	9
Kohlensäure	1,529	22	22
Chlorwasserstoffsäure	1,262	18,25	36,5
Ammoniak	0,5884	8,5	17
Phosphorchlorür	4,742	68,7	137,5.

*) Um die Zahlen der ersten Reihe in die der zweiten zu verwandeln, braucht man sie nur durch 0,0692 zu dividiren, oder mit $\frac{1}{0,0692} = 14,46$ zu multipliciren.

Ein Ueberblick der Zahlen zeigt, dass für jeden der hier beispielsweise angeführten Körper das specif. Gewicht im Gas- oder Dampfzustand, wenn man es auf das des Wasserstoffs als Einheit bezieht, entweder durch dieselbe Zahl wie das Aequivalent ausgedrückt ist (nämlich bei N, Cl, Br, J, Hg, HO, CO_2) oder durch das doppelte des Aequivalents (bei O und S) oder durch das halbe Aequivalent (bei HCl, NH_3, PCl_3). Dieselben Beziehungen zeigen sich bei allen bekannten unzersetzt flüchtigen Körpern.

Da die specif. Gewichte der Gase nichts anderes als die Gewichte gleicher Volumina bezeichnen, und alle Verbindungen in festen Verhältnissen nach Aequivalenten erfolgen, so müssen alle Verbindungen auch nach einfachen Volumverhältnissen stattfinden.

749. Dividirt man das Aequivalentgewicht jedes dieser Körper durch das specif. Gewicht desselben im Gaszustand (Gewicht der Volumeinheit), so findet man die Anzahl der von dem Aequivalentgewicht gebildeten Volumeinheiten, oder das Aequivalentvolum:

Wasserstoff . . .	$\frac{1}{1}$	$= 1$	Quecksilber . . .	$\frac{100}{100}$	$= 1$
Sauerstoff	$\frac{8}{16}$	$= \frac{1}{2}$	Wasser	$\frac{9}{9}$	$= 1$
Schwefel	$\frac{16}{32}$	$= \frac{1}{2}$	Kohlensäure . . .	$\frac{22}{22}$	$= 1$
Stickstoff	$\frac{14}{14}$	$= 1$	Chlorwasserstoff .	$\frac{35{,}5}{17{,}75}$	$= 2$
Chlor	$\frac{35{,}5}{35{,}5}$	$= 1$	Ammoniak	$\frac{17}{8{,}5}$	$= 2$
Brom	$\frac{80}{80}$	$= 1$	Phosphorchlorür .	$\frac{137{,}5}{68{,}7}$	$= 2$
Jod	$\frac{127}{127}$	$= 1$			

Es ist mithin das Aequivalentvolum des Schwefels gleich dem des Sauerstoffs, das von Wasserstoff, Stickstoff, Chlor, Brom, Jod, Quecksilber, Wasser, Kohlensäure das Zweifache; das von Chlorwasserstoff, Ammoniak und Phosphorchlorür das Vierfache von dem des Sauerstoffs.

750. Statt die specif. Gewichte der Gase zuerst auf das des Wasserstoffs = 1 zu berechnen, kann man auch ebenso gut die gewöhnlichen Zahlen, welche sich auf das specif. Ge-

wicht der Luft = 1 beziehen in gleicher Weise anwenden. Dividirt man das Aequivalentgewicht eines jeden gasförmigen Körpers durch das specif. Gewicht desselben, so drückt der Quotient die relative Anzahl der in dem Aequivalent enthaltenen Volumeinheiten aus. Für das Sauerstoffgas findet man in dieser Weise $\frac{8}{1{,}1056} = 7{,}23$; für Wasserstoffgas $\frac{1}{0{,}0692} = 14{,}46$; für Chlorgas $\frac{35{,}5}{2{,}458} = 14{,}46$.

Wir geben in folgender Tabelle eine Uebersicht derartiger Berechnungen von einigen der bekanntesten Körper.

	Aequivalent-Gewicht.	Specif. Gewicht. Luft = 1.	Aequivalent-volume.
S	16	2,211	7,23
O	8	1,1056	7,23
P	31	4,288	7,23
As	75	10,37	7,23
N	14	0,9713	14,46
H	1	0,0692	14,46
Cl	35,5	2,455	14,46
Br	80	5,535	14,46
J	127	8,784	14,46
Hg . . .	100	6,92	14,46
HO . . .	9	0,622	14,46
HS . . .	17	1,177	14,46
CO_2 . . .	22	1,529	14,46
$SiCl_2$. .	85,2	5,89	14,46
NO . . .	22	1,529	14,46
HCl . . .	36,5	1,262	28,92
NH_3 . .	17	0,588	28,92
NO_2 . . .	30	1,039	28,92
NO_4 . . .	46	1,591	28,92
$BoCl_3$. .	117,5	4,068	28,92

751. Nimmt man das durch 1 Aequivalent Sauerstoff gebildete Aequivalentvolum zur Einheit an, so sind die Aequivalentvolume der angeführten Körper entweder gleich 1, 2 oder 4.

Es ist hiernach möglich, aus dem bekannten Aequivalent eines Körpers das specif. Gewicht desselben im Gas- oder Dampfzustand genau zu berechnen, wenn dasselbe durch den Versuch annähernd bekannt ist. Der durch Division des gefundenen specif. Gewichts in das Aequivalent erhaltene Quotient wird nämlich entweder der Zahl 7,23, oder 14,46 oder 28,92 sich nähern, so dass kein Zweifel bleibt, welcher der Quotienten angezeigt ist, oder wie viele Volume das Aequivalent des Körpers im Dampfzustand einnimmt, und man kann jetzt, ausgehend von dem Aequivalent und dem genau bekannten Aequivalentvolum, die theoretische Dampfdichte berechnen.

Die Dichtigkeit des Cyangases wurde durch den Versuch gleich 1,86 gefunden; das Aequivalent berechnet sich (C_2N) $= 26$, das Aequivalentvolum mithin $\frac{26}{1,86} = 13,9$; wodurch eine Condensation auf 14,46 Aequivalentvolume ohne Zweifel angezeigt ist. Die Dichtigkeit des Cyangases lässt sich hiernach genau zu:

$$\frac{26}{14,46} = 1,782 \text{ berechnen.}$$

In obiger Tabelle ist statt der durch den Versuch gefundenen Dichtigkeit, häufig die in solcher Weise berechnete Dichtigkeit aufgenommen worden.

Beziehungen der Dampfdichte zum Molekulargewicht.

752. Als Molekül bezeichnet man häufig die kleinsten Massen der Körper, welche bei chemischen Reactionen auf einander einwirken; es sind dies offenbar die kleinsten Mengen, welche für sich existiren können. Ein solches Molekül kann aus verschiedenen kleineren Theilchen bestehen, welche man Atome nennt, im Falle sie nicht weiter chemisch theilbar sind. Als Atom bezeichnet man also die kleinste, in dem Molekül sämmtlicher Verbindungen eines einfachen Körpers enthaltene Menge desselben.

In der unorganischen Chemie verzichtet man gewöhnlich auf die Bestimmung des Molekulargewichts und Atomgewichts der Körper, und begnügt sich damit, statt derselben die Aequivalent- oder Mischungsgewichte zu gebrauchen, weil man aus

den chemischen Reactionen nicht mit Sicherheit erstere zu ermitteln im Stande ist.

753. Aus physikalischen Gründen hat man das Princip aufgestellt: dass gleiche Volume gasförmiger Körper eine gleiche Anzahl von Molekülen enthalten; die Gewichte gleicher Raumtheile verschiedener Gase drücken hiernach auch die relativen Gewichte der Moleküle derselben aus.

Die Gewichte gleicher Volume verschiedener Gase sind aber nichts Anderes als die specif. Gewichte derselben, und man kann somit sagen, dass die specif. Gewichte der gas- oder dampfförmigen Körper die relativen Gewichte der Moleküle derselben bezeichnen. Es ist dabei gleichgültig, welche Einheit man den specif. Gewichten zu Grund legt; um dieselben jedoch den Aequivalenten möglichst zu nähern, wählen wir vorläufig das specif. Gewicht des Wasserstoffs als Einheit, ähnlich wie man das Aequivalent des Wasserstoffs = 1 gesetzt hat. Die früher (748.) angegebenen specif. Gewichte, z. B. 1 für Wasserstoff, 16 für Sauerstoff, 14 für Stickstoff, 32 für Schwefel, 9 für Wasser, 18,25 für Chlorwasserstoff u. s. w. bezeichnen also die relativen Molekulargewichte dieser Körper.

754. Um das Atomgewicht der in den Verbindungen enthaltenen Elemente ausfindig zu machen, hätte man nun die Molekulargewichte aller Verbindungen eines einfachen Körpers zu berechnen, und aus der bekannten Zusammensetzung die kleinste Menge, welche in dem Molekül aller Verbindungen desselben sich findet, aufzusuchen; diese kleinste Menge wäre das Atomgewicht des Elementes, bezogen auf dieselbe Einheit wie das Molekulargewicht.

Berechnen wir auf diese Art das Atomgewicht des Wasserstoffs, so finden wir in keinem Molekül der bekannten Wasserstoffverbindungen weniger als in dem Chlorwasserstoff. Das Molekulargewicht des Chlorwasserstoffs ist oben = 18,25 gefunden worden, worin 0,5 Gewichtsthle. Wasserstoff und 17,75 Gewichtsthle. Chlor enthalten sind. Das Atomgewicht des Wasserstoffs nehmen wir hiernach = 0,5 an. Die 17,75 Gewichtsthle. Chlor sind ebenfalls die kleinste Gewichtsmenge Chlor, welche sich in dem Molekulargewicht aller bekannten Chlorverbindungen findet, und wir nehmen sie daher als Atomgewicht des Chlors an. In dem Molekulargewicht des Wassers (9 Gewichtsthle.) sind 8 Gewichtsthle. Sauerstoff und 1 Gewichtsthl. Wasserstoff enthalten, und da in dem Molekulargewicht keiner anderen Sauerstoffverbindung weniger als 8 Ge-

wichtsthle. Sauerstoff enthalten sind, so setzen wir das Atomgewicht des Sauerstoffs = 8. In derselben Weise lässt sich das Atomgewicht aller anderen Elemente festsetzen, wobei man jedoch die Voraussetzung macht, dass nicht noch andere bis jetzt unbekannte Verbindungen derselben existiren, in deren Molekül eine kleinere Menge des Elementes vorhanden sei, sowie auch nur unzersetzt flüchtige Verbindungen, deren specif. Gewicht in Dampfform sich ermitteln lässt, zu diesen Bestimmungen benutzt werden können.

755. Wir haben soeben, dem angenommenen Princip zufolge, das Atomgewicht des Wasserstoffs = 0,5, das des Chlors = 17,75, das des Sauerstoffs = 8 gefunden; die Molekulargewichte derselben Körper berechneten wir früher: für Wasserstoff 1, für Chlor 35,5, für Sauerstoff 16. Das Molekül des Wasserstoffs ist hiernach doppelt so schwer als das Atomgewicht desselben, oder ein Molekül Wasserstoffgas besteht aus zwei Atomen Wasserstoff. In gleicher Weise findet man, dass das Molekül Chlorgas aus 2 Atomen Chlor, das des Sauerstoffgases aus 2 Atomen Sauerstoff besteht.

756. Statt das Atomgewicht des Wasserstoffs = 0,5 zu setzen, zieht man gewöhnlich vor, es wie das Aequivalent desselben zur Einheit zu wählen; wir müssen daher alle obigen Zahlen verdoppeln und erhalten somit für das Molekulargewicht des Wasserstoffs die Zahl 2, für das des Chlors 2 . 35,5 = 71, für das des Sauerstoffs 2 . 16 = 32.

In ähnlicher Weise findet man folgende Molekulargewichte und Atomgewichte:

	Molekulargewicht*).	Atomgewicht.
Wasserstoff	2	1
Sauerstoff	32	16
Schwefel	64	32
Stickstoff	28	14
Chlor	71	35,5
Brom	160	80
Jod	254	127

Das Molekulargewicht des Quecksilbers berechnet sich,

*) Die Zahlen lassen sich einfach aus dem specif. Gewicht (oder der Dampfdichte) für Luft = 1, durch Multiplication mit $\frac{2}{0,0692} = 28,9$ ableiten.

wenn das des Wasserstoffs = 2 gesetzt wird, zu $\frac{2}{0,0692} \,.\, 6,92$ = 200; es fragt sich aber, wie gross das Atomgewicht des Quecksilbers sei?

Berechnet man das Molekulargewicht der unzersetzt flüchtigen Quecksilberverbindungen aus der bekannten Dampfdichte derselben, so findet man in keinem derselben weniger als 200 Gewichtsthle. Quecksilber. Beispielsweise führen wir an: das Quecksilberchlorid von der Dampfdichte 9,38 und das Quecksilberchlorür, dessen Dampfdichte 8,15 (für Luft = 1) beträgt.

Das Molekulargewicht des ersteren berechnet sich zu 9,38 . 28,9 = 271; das des zweiten zu 8,15 . 28,9 = 235,5. In 271 Gewichtsthln. Quecksilberchlorid sind aber 200 Gewichtsthle. Quecksilber und 71 Gewichtsthle Chlor; in 235,5 Quecksilberchlorür sind 200 Gewichtsthle. Quecksilber und 35,5 Gewichtsthle. Chlor. Man nimmt daher 200 als Atomgewicht des Quecksilbers an, weil keine Quecksilberverbindung bekannt ist, in deren Molekül weniger als 200 Gewichtsthle. Quecksilber vorhanden wären. Das Atomgewicht des Quecksilbers ist mithin seinem Molekulargewicht gleich.

Berechnet man dem angeführten Princip gemäss das Molekulargewicht der flüchtigen Kohlenstoffverbindungen, so findet man in jedem wenigstens 12 Gewichtsthle. Kohlenstoff; das Atomgewicht des Kohlenstoffs wird hiernach zu 12 angenommen.

Die kleinste in dem Molekül der flüchtigen Kieselverbindungen enthaltene Menge von Silicium beträgt 28,4, welche Zahl demnach als Atomgewicht des Siliciums angenommen wird.

In dem Molekulargewicht aller flüchtigen Phosphorverbindungen sind wenigstens 31 Gewichtsthle. Phosphor enthalten; das Molekulargewicht des freien Phosphors findet man aus der Dampfdichte desselben (4,290) zu 28,9 . 4,290 = 124. Da 124 = 4 . 31 ist, so besteht das Molekül des Phosphordampfes aus 4 Atomen Phosphor.

757. Die Atomgewichte der Elemente werden neuerdings häufig durch chemische Symbole bezeichnet, ähnlich wie dies für die Aequivalente oder Mischungsgewichte geschieht, und man hat selbst dieselben Symbole für beide gewählt, mit dem Unterschied jedoch, dass für die Körper, deren Atomgewicht

von dem Aequivalent derselben verschieden angenommen wird, bei ersteren durchstrichene Buchstaben angewendet werden.

Wir geben in dem Folgenden eine Uebersicht der wichtigsten nach dem angegebenen Princip angenommenen Atomgewichte:

H = 1	Θ = 16
N = 14	S̶ = 32
Cl = 35,5	S̶e = 79
Br = 80	C̶ = 12
J = 127	S̶i = 28,4
Fl = 19	H̶g = 200
P = 31	Z̶n = 65
As = 75	S̶n = 118.
Sb = 120,3	
Bo = 11	

Die Zahlen der ersten Reihe sind dieselben, wie die früher angeführten Mischungsgewichte; in der zweiten Reihe haben wir die einfachen Körper aufgeführt, deren Atomgewicht doppelt so gross als ihr Mischungsgewicht gesetzt wird.

Für die meisten Metalle, welche keine unzersetzt flüchtigen Verbindungen bilden, oder deren Dampfdichte noch nicht bestimmt wurde, lässt sich bis jetzt das Atomgewicht, dem angeführten Princip nach, noch nicht ermitteln.

Die chemischen Formeln der Verbindungen erhalten hiernach häufig eine andere Ausdrucksweise, wie wir an einigen Beispielen zeigen wollen.

	Gewöhnliche Formeln.	Atomistische Molekularformeln.
Chlorwasserstoff . . .	H Cl = 4 Vol.	H Cl = 4 Vol.
Wasser	H O = 2 „	H_2 Θ = 4 „
Ammoniak	H_3 N = 4 „	H_3 N = 4 „
Stickstoffoxydul . . .	N O = 2 „	N_2 Θ = 4 „
Stickstoffoxyd	N O_2 = 4 „	N Θ = 4 „
Salpetersäurehydrat .	N O_6 H = 4 „	N $Θ_3$ H = 4 „
Schweflige Säure . . .	S O_2 = 2 „	S̶ $Θ_2$ = 4 „
Kohlensäure	C O_2 = 2 „	C̶ $Θ_2$ = 4 „
Quecksilberchlorür . .	Hg_2 Cl = 4 „	H̶g Cl = 4 „
Quecksilberchlorid . .	Hg Cl = 2 „	H̶g Cl_2 = 4 „
Chlorkiesel	Si Cl_2 = 2 „	S̶i Cl_4 = 4 „

Specifisches Volum der festen und flüssigen Stoffe.

758. Vergleicht man die Volume der festen und flüssigen Stoffe, welche mit einander in Verbindung treten, so findet man meistens keine so einfachen Verhältnisse, wie bei den Gasen. Da diese Verbindungen stets in dem durch die Aequivalente ausgedrückten Gewichtsverhältniss erfolgen, und diese Gewichtsmengen eines Körpers unter denselben Verhältnissen auch stets denselben Raum einnehmen, so müssen auch die Verbindungen stets in constanten Volumverhältnissen stattfinden. Wir wollen nun untersuchen, in welchem Verhältniss die Volume der in Verbindung tretenden Stoffe gegenseitig stehen, und wie das Volum der Verbindung zur Summe der in Verbindung tretenden Volume sich verhält.

Bezeichnet man das Gewicht eines Aequivalents eines Stoffes mit A und das specifische Gewicht desselben mit S, so ist der Quotient $\frac{A}{S} = v$ das Volumen der durch das Aequivalent ausgedrückten Masse; man nennt dieses Volum das specifische Volum eines Körpers, da es ähnlich wie das specifische Gewicht nur eine Verhältnisszahl und von den als Einheiten für das Aequivalent und das specifische Gewicht gewählten Grössen abhängt. Einige Chemiker nennen diesen Quotient auch Aequivalentvolum, oder Atomvolum, da er das Volum des Aequivalents darstellt. Denkt man sich das Aequivalent in Grammen ausgedrückt, so bezeichnet das specifische Volum Cubikcentimeter.

759. In der hier folgenden Tafel sind die specifischen Volume einiger einfachen festen und flüssigen Stoffe zusammengestellt.

Substanz.	Aequivalent A.	Specif. Gew. S.	Specif. Vol. $\frac{A}{S} = v.$
⎧Schwefel	16,0	1,96	8,16
⎩Selen	39,5	4,80	8,18
⎧Chlor (flüssiges) .	35,5	1,38	25,7
⎨Brom (flüssiges) .	80,0	2,97	26,9
⎩Jod	127,0	4,95	25,6
Phosphor	31,0	1,826	16,98
Arsen	75,0	5,8	12,9
Kalium	39,0	0,865	44,8
Natrium	23,0	0,97	23,7
⎧Eisen	28,0	7,70	3,63
⎪Mangan	27,0	7,1	3,80
⎪Nickel	29,0	8,8	3,30
⎨Kobalt	30,0	8,5	3,53
⎪Chrom	26,2	6,8	3,85
⎩Kupfer	31,7	8,96	3,53
Zink	32,5	6,9	4,72
Blei	103,6	11,39	9,09
⎧Molybdän	46,0	8,64	5,32
⎩Wolfram	92,0	17,22	5,35
Quecksilber	100,0	13,60	7,35
⎧Silber	108,0	10,57	10,21
⎩Gold	196,0	19,34	10,14
⎧Platin	99,0	21,53	4,59
⎩Palladium	53,0	11,80	4,50

Ein Ueberblick der specifischen Volume dieser einfachen Körper zeigt, dass die festen und flüssigen Stoffe sich nicht in einfachen Volumverhältnissen vereinigen wie die Gase. Eine gewisse Regelmässigkeit zeigt sich jedoch darin, dass die in chemischer Hinsicht einander ähnlichen Stoffe, besonders solche welche isomorphe Verbindungen bilden, meist nahezu gleiche specif. Volume besitzen, dass also äquivalente Mengen derselben gleichen Raum einnehmen. Dies ist z. B. der Fall mit

Schwefel und Selen — Chlor, Brom und Jod — Eisen, Mangan, Nickel, Kobalt, Chrom, Kupfer — Molybdän und Wolfram — Platin und Palladium.

Hierbei muss noch berücksichtigt werden, dass die specif. Gewichte und daher auch die specif. Volume nicht für gleiche Umstände ermittelt sind, wie dies für Gase bei gleichem Druck und gleicher Temperatur geschieht. Um auch erstere genau mit einander vergleichen zu können, müssten die specif. Gewichte für solche Temperaturen bekannt sein, in welchen die Wärme eine gleiche Einwirkung auf dieselben ausübt. Die Wärme dehnt die festen Körper höchst ungleich aus, so dass, wenn zwei Körper für entsprechende Temperaturen genau das gleiche specif. Volum besitzen, dies für andere Temperaturen nicht der Fall sein wird, obwohl für nicht zu sehr abweichende Temperaturen eine annähernde Gleichheit der specif. Volume sich zeigen wird. Als entsprechende Temperaturen nimmt man für Flüssigkeiten diejenigen an, in welchen die Dämpfe gleichgrosse Spannung zeigen, also namentlich ihren Siedepunkt; für feste Körper hält man Temperaturen in gleichem Abstand vom Schmelzpunkt für vergleichbar. Auch muss noch bemerkt werden, dass jeder Körper, wenn er in verschiedenen Modificationen dargestellt werden kann, in jeder ein besonderes specif. Gewicht und daher auch ein besonderes specif. Volum besitzt.

760. Auch isomorphe Verbindungen besitzen ein annähernd gleiches specif. Volum. Als Beispiel führen wir das natürliche kohlensaure Bleioxyd (Weissbleierz) und den kohlensauren Strontian (Strontianit) an. Ihr specif. Volum ist nämlich:

	Aeq.	Specif. Gew.	Specif. Volum.
Kohlensaures Bleioxyd	133,6	6,47	20,6
Kohlensaurer Strontian	73,9	3,60	20,5

In gleicher Weise zeigen die rhomboëdrisch krystallisirten kohlensauren Salze, wie Kalkspath, Spatheisenstein, Zinkspath u. a., annähernd gleiches specif. Volum, und die Unterschiede desselben entsprechen den geringen Verschiedenheiten, die man in den Winkeln der Krystalle beobachtet hat.

761. Gesetzmässigkeiten in Betreff des Verhältnisses zwischen dem specif. Volum der Verbindung und der Summe der specif. Volume der Bestandtheile sind nicht mit Sicherheit bekannt, doch sind einige Regelmässigkeiten beobachtet worden. Zieht man z. B. von dem specif. Volum analoger Verbindungen das specif. Volum der betreffenden Bestandtheile ab, so

bleibt in vielen Fällen ein gleicher Rest. Der in diesen Verbindungen gemeinsame Bestandtheil scheint daher in ihnen dasselbe Volum einzunehmen. Als Belege dafür führen wir an:

Substanz.	Aeq.	Specif. Gew.	Specif. Volum. d. Verbind.	Specif. Volum. des Metalls.	Differenz.
Kupferoxyd	39,7	6,53	6,09	3,53	2,56
Zinkoxyd	40,5	5,55	7,28	4,72	2,56
Salpeters. Silberoxyd	170,0	4,37	38,9	10,2	28,7
Salpeters. Bleioxyd	157,6	4,40	37,8	9,1	28,7

1 Aeq. Sauerstoff nimmt daher im Kupferoxyd und Zinkoxyd denselben Raum ein, sowie auch im salpetersauren Silberoxyd und Bleioxyd der durch NO_6 eingenommene Raum gleich gross ist.

Es ist hierbei vorausgesetzt worden, dass Silber und Blei, Kupfer und Zink ohne Volumveränderung in die Verbindungen eingetreten seien, weil sich dadurch das Volum des gemeinsamen Bestandtheils in sehr vielen Fällen gleich ergab. Wir können somit annehmen, dass in den Oxyden 1 Aeq. Sauerstoff einen Raum von 2,56 einnehme, und ähnlich, dass in den salpetersauren Salzen die Summe des von NO_6 eingenommenen Raumes 28,7 sei. Bei den Verbindungen der leichten Metalle lässt sich dagegen nicht annehmen, dass sie in ihren Verbindungen denselben Raum erfüllten wie im freien Zustande. Das specif. Volum des schwefelsauren Kalis ist z. B. 33,6, während das specif. Volum des Kaliums 44,8 beträgt. Ein Aequivalent Kalium nimmt daher in freiem Zustande einen grösseren Raum ein, als 1 Aeq. schwefelsaures Kali. Der Raum, welchen das Kalium (und ähnlich bei den anderen leichten Metallen) in seinen Verbindungen einnimmt, lässt sich aus dem specif. Volum der Kalisalze berechnen, unter der Voraussetzung, dass die gemeinsamen Bestandtheile der verschiedenen Metallsalze einen unveränderten Raum einnehmen. Aus dem Aequivalent (101,0) des salpetersauren Kalis und dem specif. Gewicht desselben (1,933) berechnet sich das specif. Volum 52,3. Da wir oben gesehen haben, dass NO_6 in den salpetersauren Sal-

zen den Raum 28,7 einnimmt, so muss der Raum des Aequivalents Kalium 52,3 — 28,7 = 23,6 betragen*).

Wir wollen uns indessen nicht weiter mit ähnlichen Regelmässigkeiten, die man beobachtet zu haben glaubt, hier befassen, da sie noch nicht gehörig festgestellt sind. Das Angeführte berechtigt zu der Ueberzeugung, dass auch in dem Volumverhältniss fester und flüssiger Verbindungen Gesetzmässigkeiten stattfinden, deren vollständige Auffindung der Zukunft angehört.

Gesetz der specifischen Wärme der Körper.

762. Um die Temperatur gleicher Gewichte der verschiedenen Stoffe um eine gleiche Anzahl von Graden zu erhöhen, braucht man sehr ungleiche Wärmemengen. Man findet dies leicht, wenn man zu einem bestimmten Gewicht Wasser gleichviel von diesen Körpern im erwärmten Zustand bringt, und misst, um wie viel die Temperatur des Wassers steigt, wenn sich die hineingebrachten Körper um eine gleiche Anzahl von Graden abkühlen. Man nennt Wärmecapacität oder specifische Wärme der Körper die relativen Wärmemengen, welche die Gewichtseinheit (1 Kilogramm z. B.) dieser Körper braucht, um ihre Temperatur von 0^0 bis 100^0 C. zu erhöhen; man drückt dieselbe in Zahlen aus, und nimmt dabei die zur Erhöhung der Temperatur der Gewichtseinheit Wasser von 0^0 bis 100^0 C. nöthige Wärmemenge = 1 an.

Vergleicht man die specif. Wärme der festen einfachen Stoffe mit ihren chemischen Aequivalenten, so findet man meistens: dass die specif. Wärmen in umgekehrtem Verhältniss zu den chemischen Aequivalenten stehen.

Für gewisse einfache Körper (nämlich Antimon, Arsen, Brom, Gold, Jod, Kalium, Natrium, Phosphor und Silber) muss man jedoch die von uns angenommenen Aequivalente durch 2 theilen, oder, was zu demselben Resultat führt, die Aequivalente der übrigen Körper mit 2 multipliciren.

763. Nehmen wir statt der Aequivalente die oben (757.) berechneten Atomgewichte, so ist das Product derselben mit der specif. Wärme der betreffenden Elemente für alle (ausge-

*) Es verdient bemerkt zu werden, dass dies fast genau mit dem specif. Volum des freien Natriums oder etwa der Hälfte des specif. Volums des freien Kaliums übereinstimmt.

nommen den Kohlenstoff) eine nahezu constante Zahl. Auch für viele andere Metalle, wie Aluminium, Blei, Eisen, Kobalt, Nickel, Palladium und Platin, ergiebt sich, wenn man ihr Atomgewicht doppelt so gross als das gewöhnlich angenommene Aequivalent setzt, als Product dieser Zahl mit der specif. Wärme ein annähernd constantes Product (zwischen 5,88 und 6,88 schwankend).

	Specif. Wärme.	Atomgewicht.	Product beider.
Aluminium . . .	0,2143	27,4 = 2 . 13,7	5,88
Antimon	0,0507	120,3	6,11
Arsen	0,0814	75	6,10
Blei	0,0314	207 = 2 . 103,5	6,51
Brom (festes) . . .	0,0843	80	6,74
Eisen	0,1138	56 = 2 . 28	6,38
Gold	0,0324	196	6,36
Jod	0,0541	127	6,88
Kadmium	0,0567	112 = 2 . 56	6,36
Kalium	0,1696	39	6,61
Kobalt	0,1070	60 = 2 . 30	6,42
Kohlenstoff (Kohle)	0,2411	12 = 2 . 6	4,89
Kupfer	0,0952	63,4 = 2 . 31,7	6,04
Natrium	0,2934	23	6,75
Nickel	0,1086	58 = 2 . 29	6,30
Palladium	0,0593	106 = 2 . 53	6,28
Phosphor	0,200	31	6,20
Platin	0,0324	198 = 2 . 99	6,42
Quecksilber . . .	0,0333	200 = 2 . 100	6,66
Schwefel	0,2026	32 = 2 . 16	6,48
Selen	0,0762	79 = 2 . 39,5	6,02
Silber	0,0570	108	6,16
Wismuth	0,0308	208	6,41
Zink	0,0956	65 = 2 . 32,5	6,24
Zinn	0,0562	118 = 2 . 59	6,63

764. Die einfachen Gase, wie Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Chlor und Brom(dampf), zeigen ebenso, für gleiche Volume berechnet, fast genau dieselbe specif. Wärme. Da man in diesen Gasen, wie wir früher sahen, in gleichen Volumen eine gleiche Anzahl von Atomen annehmen kann, so findet auch bei ihnen die Gesetzmässigkeit statt, dass die specif. Wärme der Atome der einfachen Körper gleich gross ist.

Die soeben dem Gesetz der specif. Wärme gemäss gewählten Atomgewichte der einfachen Körper fallen, wie ein Vergleich zeigt, ganz mit den früher (757.) angenommenen Atomgewichten zusammen (ausgenommen für Kohlenstoff).

Diese Uebereinstimmung kann als ein wichtiger Grund für die Wahrscheinlichkeit derselben angeführt werden, und wir könnten somit auch die Atomgewichte derjenigen Metalle, welche keine flüchtigen Verbindungen geben, ermitteln.

D r i t t e r T h e i l.

Die organischen Verbindungen.

765. Die in den Pflanzen und Thieren ausschliesslich vorkommenden Stoffe unterscheiden sich von den in der unorganischen Natur sich findenden Körpern in vielen Beziehungen. Durch Einwirkung verschiedener Kräfte kann man aus ersteren Stoffen eine grosse Anzahl von Verbindungen ableiten, welche noch ähnliche Verhältnisse zeigen wie die Stoffe, aus denen sie entstanden sind, sich aber immer mehr und mehr dem Verhalten der unorganischen Verbindungen nähern, und zuletzt in diese übergehen, so dass von den höchst zusammengesetzten organischen Verbindungen bis zu den einfachsten unorganischen Körpern eine ununterbrochene Stufenleiter sich herstellen lässt. Man kann aber auch umgekehrt, von den einfachsten unorganischen Stoffen ausgehend, durch verschiedene Processe zusammengesetztere Verbindungen darstellen, und auf diese Weise Stoffe erhalten, welche mit den, in den lebenden Wesen vorkommenden, oder den daraus abgeleiteten Körpern identisch sind. Man hat zwar auf letztere Weise noch bei weitem nicht alle organischen Stoffe dargestellt, sondern bis jetzt nur die in der Stufenleiter ziemlich tief stehenden, und daher ziemlich einfach zusammengesetzte Glieder hervorgebracht, und es ist gegenwärtig noch nicht zu entscheiden, ob es überhaupt möglich ist, die letzten Producte des Pflanzenlebens durch blosse chemische Kräfte (wie man sagt k ü n s t l i c h) darzustellen.

766. Alle organischen Stoffe enthalten Kohlenstoff; sie sind ferner wesentlich dadurch von den meisten unorganischen Stoffen unterschieden, dass in ihnen zusammengesetzte Stoffe die Rolle spielen, wie die einfachen Stoffe in den unorganischen Körpern. Wir wollen dies an einem Beispiel deutlich zu machen suchen.

Wir haben (S. 351 ff.) die Verbindungen des Kaliums beschrieben, und gesehen, dass dieser einfache Körper sich mit Sauerstoff zu Kali (KO), mit Chlor und Jod zu Chlorkalium (KCl) und Jodkalium (KJ), mit Schwefel zu Schwefelkalium (KS) vereinigt; dass diese Verbindungen sich wieder mit zusammengesetzten Körpern vereinigen: Kali z. B. mit Salpetersäure zu salpetersaurem Kali ($KO . NO_5$); mit Schwefelsäure zu schwefelsaurem Kali ($KO . SO_3$); das Schwefelkalium mit Schwefelwasserstoff zu Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium (KS . HS). Unter den organischen Stoffen wiederholen sich dieselben Verhältnisse. Es giebt einen aus Kohlenstoff und Wasserstoff zusammengesetzten Stoff, Aethyl genannt, von der Formel: $C_4 H_5$, welchen wir durch das Zeichen: $Ae = C_4 H_5$ darstellen wollen, der sich in ähnlicher Weise wie Kalium mit einfachen Stoffen vereinigt, und dessen Verbindungen sich mit anderen zusammengesetzten Stoffen in entsprechender Weise verbinden. Die Beziehungen der Verbindungen des Kaliums und des Aethyls fallen beim Zusammenstellen der Formeln deutlich in die Augen:

KO Kaliumoxyd,	AeO Aethyloxyd (Aether),
KCl Chlorkalium,	AeCl Chloräthyl,
KJ Jodkalium,	AeJ Jodäthyl,
KS Schwefelkalium,	AeS Schwefeläthyl,
KO . HO Kalihydrat,	AeO . HO Aethyloxydhydrat (Alkohol),
$KO . NO_5$ salpetersaures Kali,	$AeO . NO_5$ salpetersaures Aethyloxyd,
$KO . SO_3$ schwefelsaures Kali,	$AeO . SO_3$ schwefelsaures Aethyloxyd,
KS . HS Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium,	AeS . HS Schwefelwasserstoff-Schwefeläthyl,

u. s. w.

Die zusammengesetzten Stoffe, welche sich in ihren Verbindungen wie einfache Stoffe verhalten, nennt man zusam-

mengesetzte Radicale, und man kann hiernach die organische Chemie als die Chemie der kohlenstoffhaltigen zusammengesetzten Radicale definiren.

Viele von diesen zusammengesetzten Radicalen sind für sich noch nicht dargestellt worden, obgleich man jetzt schon eine Anzahl derselben im freien Zustande kennt. Es ist aber auch gar nicht nothwendig, um das Vorhandensein eines Radicals zu erkennen, dasselbe zu isoliren, sondern es genügt, sich zu überzeugen, dass ein und derselbe zusammengesetzte Stoff aus einer Verbindung mit einem einfachen Stoff abgeschieden und unveränderlich in andere Verbindungen übergeführt werden kann, dass man z. B. aus der Sauerstoffverbindung desselben den Sauerstoff wegnehmen und durch Chlor, Brom, Jod, Schwefel u. s. w. ersetzen kann, oder dass man aus einer niedrigeren Oxydationsstufe desselben eine höhere darstellen kann. Auch in der unorganischen Chemie erkannte man die Existenz des Fluors, lange bevor man es für sich dargestellt hatte, daran, dass der nämliche Stoff aus einer Verbindung in die andere übergeführt werden konnte, dass man in der Calciumverbindung das Calcium wegnehmen und durch Wasserstoff, Kalium, Silber u. s. w. ersetzen konnte.

Die Natur bedient sich also zur Hervorbringung von zahlreichen organischen Verbindungen eines sehr einfachen Mittels; sie schafft neue Elemente durch Vereinigung anderer, einfacher Stoffe.

Bestandtheile der organischen Stoffe.

767. Die Bestandtheile der organischen Verbindungen sind von denen der unorganischen Stoffe nicht verschieden; alle organischen Körper enthalten indessen Kohlenstoff, die meisten auch Wasserstoff, eine grosse Anzahl ausserdem Sauerstoff. Es giebt nur wenige organische Verbindungen, welche neben Kohlenstoff nur Stickstoff enthalten, dagegen sind die Verbindungen von Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff, sowie die von Kohlenstoff, Stickstoff, Wasserstoff und Sauerstoff nicht selten. Ausser den bis jetzt erwähnten einfachen Stoffen

kommt in manchen organischen Körpern noch Chlor, Brom, Jod, Schwefel, Selen, Phosphor, Arsen, Antimon, Zink u. s. w. vor, und es steht zu erwarten, dass noch viele andere, vielleicht alle Elemente als Bestandtheile organischer Verbindungen eingeführt werden.

Organische Elementaranalyse.

768. Die Ermittelung der Zusammensetzung organischer Körper ist eine der wesentlichsten Bedingungen zur genauen Erkenntniss derselben, und erst seitdem man derselben einen grösseren Werth beilegte und genaue Methoden zur Bestimmung der Elemente organischer Verbindungen einführte, datiren sich die raschen Fortschritte der organischen Chemie. Bevor man zur Bestimmung des Mengenverhältnisses schreitet, in welchem die einfachen Stoffe in einem organischen Körper vorhanden sind, ist es durchaus nöthig, sich zu versichern, ob ausser Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff noch andere Elemente vorhanden sind. In den natürlich vorkommenden organischen Körpern hat man auf einen Gehalt an Stickstoff, Schwefel, Phosphor, sowie auf die beim Verbrennen zurückbleibenden Bestandtheile (Asche genannt) sein Augenmerk zu richten; bei den künstlich dargestellten organischen Soffen hat man aber ausserdem auf die Gegenwart von Chlor, Brom, Jod, Selen u. s. w. Rücksicht zu nehmen. Man hat daher einen organischen Stoff, bevor man zu dessen Elementaranalyse schreitet, auf die Gegenwart dieser Elemente zu prüfen.

Prüfung auf einen Gehalt an Stickstoff.

769. Die meisten stickstoffhaltigen organischen Stoffe entwickeln beim Erhitzen für sich in einer Glasröhre einen Geruch nach verbrannten Federn; die hierbei entweichenden Dämpfe enthalten Ammoniak, dessen Gegenwart man leicht daran erkennt, dass ein mit Lackmus gefärbtes, durch Säuren geröthetes feuchtes Papier beim Einbringen in den beim Erhitzen entweichenden Dampf wieder blau gefärbt wird. Nähert

man ferner der Oeffnung der Glasröhre, in welcher das Erhitzen stattfand, einen mit Chlorwasserstoffsäure befeuchteten Glasstab, so entstehen Nebel von Salmiak (422.).

Besser noch verfährt man bei der Prüfung auf einen Gehalt an Stickstoff in der Weise, dass man die organische Substanz nicht für sich, sondern gemengt mit Kali- oder Kalkhydrat, erhitzt. Manche stickstoffhaltige organische Substanzen entwickeln nämlich beim Glühen für sich neben Ammoniak auch flüchtige Säuren, welche sich mit dem Ammoniak verbinden und die Reaction desselben auf Lackmus oder Chlorwasserstoffsäure aufheben. Beim Erhitzen mit Kali- oder Kalkhydrat werden die organischen Säuren zurückbehalten, in stärkerer Hitze völlig zerstört, und das Ammoniak entweicht in freiem Zustande, so dass es sich leicht erkennen lässt.

Organische Substanzen, welche unzersetzt flüchtig sind, verflüchtigen sich auch beim Erhitzen mit Kalihydrat häufig, ohne dabei eine Veränderung zu erleiden. Man muss dieselben dampfförmig durch eine mit einer Mischung von Kalkhydrat und Kalihydrat gefüllte und zum Glühen erhitzte Röhre leiten, und das hieraus entweichende Gas auf einen Gehalt an Ammoniak prüfen. Um der völligen Abwesenheit von Stickstoff in einer organischen Substanz versichert zu sein, verbrennt man sie durch Mischen mit Kupferoxyd und Glühen in der bei der quantitativen Bestimmung des Stickstoffs beschriebenen Weise (776.), und sammelt das hierbei freiwerdende Stickstoffgas auf. Ist die Substanz stickstofffrei, so erhält man dabei natürlich kein Stickstoffgas.

Prüfung auf einen Gehalt an Schwefel.

770. Eine grosse Anzahl, besonders thierischer, Stoffe enthält Schwefel unter ihren Bestandtheilen. Verbrennt man diese Substanzen durch Erhitzen mit einer Mischung von kohlensaurem Kali und Salpeter, wobei der Sauerstoff des Salpeters die Verbrennung bewirkt, so geht der Schwefel in Schwefelsäure über. Löst man daher die durch Glühen weiss gewordene Mischung in Wasser unter Zusatz von Chlorwasserstoffsäure auf, so enthält die Lösung neben Chlorkalium eine gewisse Menge schwefelsaures Kali, und die filtrirte saure Flüssigkeit giebt auf Zusatz von Chlorbarium einen weissen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt (433.). Hierdurch giebt sich

ein Gehalt an Schwefel in einer organischen Substanz in allen Fällen zu erkennen.

Prüfung auf einen Gehalt an Phosphor.

771. Beim Verbrennen organischer phosphorhaltiger Substanzen mit einer Mischung von kohlensaurem Kali und Salpeter geht der Phosphor in Phosphorsäure über, die mit dem Kali in Verbindung tritt. Löst man die geglühte Masse in Wasser auf, neutralisirt sie mit Chlorwasserstoffsäure und versetzt sie hierauf mit überschüssigem Ammoniak und einer mit so viel Salmiak vermengten Lösung von schwefelsaurer Magnesia, dass letztere durch Ammoniak nicht getrübt wird, so entsteht bei Gegenwart von Phosphorsäure ein weisser krystallinischer Niederschlag von phosphorsaurem Magnesia-Ammoniak (468.).

Prüfung auf einen Gehalt an Chlor, Brom oder Jod.

772. Die chlorhaltigen organischen Substanzen geben, in ihren Lösungen mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt, meistens keinen Niederschlag von Chlorsilber; man muss zuerst die organische Verbindung zerstören, um die gewöhnlichen Reactionen der Chlormetalle zu erhalten. In ähnlicher Weise verhalten sich die organischen brom- oder jodhaltigen Stoffe. Um daher eine organische Substanz auf einen Gehalt an Chlor, Brom oder Jod zu prüfen, glüht man dieselbe mit Kalkhydrat, löst die geglühte Masse in verdünnter Salpetersäure auf und versetzt die Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd. Ein Gehalt an Chlor, Brom oder Jod giebt sich durch einen käsigen Niederschlag zu erkennen, und man kann aus den (681 ff.) angeführten Eigenschaften dieser Silberverbindungen leicht nachweisen, welcher von diesen Stoffen vorhanden ist.

In ähnlicher Weise verfährt man zur Prüfung auf andere Elemente; im Allgemeinen zerstört man die organische Verbindung und untersucht die dadurch entstehenden unorganischen Producte. Was die Nachweisung von Wasserstoff und Sauerstoff betrifft, so verfährt man dabei wie bei der quantitativen Analyse (773.) beschrieben wird. In den meisten Fällen lässt sich ein Gehalt an beiden Elementen daran erkennen, dass beim Erhitzen der Substanz in einer Proberöhre ein Anflug von Wasser sich abscheidet.

Quantitative organische Elementaranalyse.

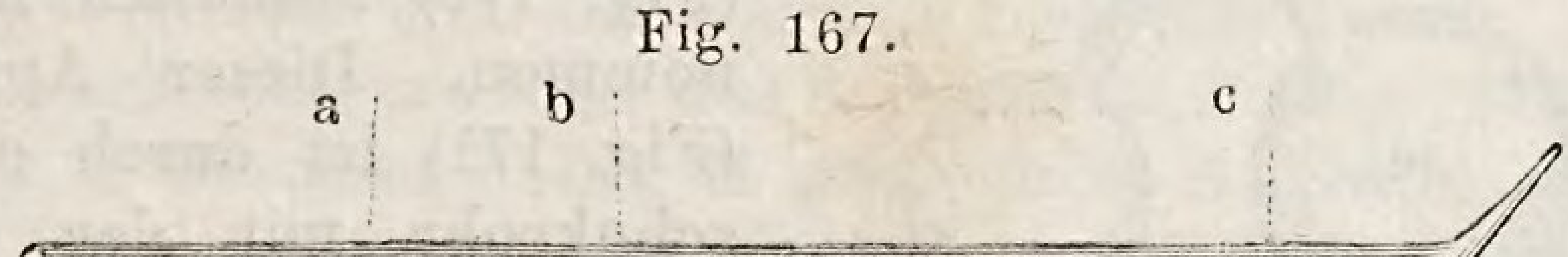
Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs.

773. Der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt der organischen Stoffe wird immer in einer Operation ermittelt: Man verbrennt eine gewogene Menge der organischen Substanz mit einem leicht reducirbaren Metalloxyd, verwandelt hierdurch den Kohlenstoff in Kohlensäure, den Wasserstoff in Wasser und fängt beide, ohne etwas davon zu verlieren, in Apparaten auf, deren Gewicht bekannt ist, so dass durch die Gewichtszunahme die Menge der entstandenen Kohlensäure und des Wassers gefunden wird.

Als Verbrennungsmittel wendet man gewöhnlich das durch Glühen von salpetersaurem Kupferoxyd dargestellte schwarze Kupferoxyd an, welches vor jeder Operation nochmals ausgeglüht und bei abgehaltener Luft so weit erkalten gelassen wird, dass man es ohne Nachtheil mit der organischen Substanz mengen kann.

Die zur Analyse bestimmte organische Substanz, welche vorher fein gepulvert werden muss, wird abgewogen (gewöhnlich 300 bis 500 Milligramme), in einem lauwarmen Porcellanmörser mit dem Kupferoxyd innig vermischt, und in eine Röhre von schwer schmelzbarem Glas eingefüllt. Diese Verbrennungsröhre (Fig. 167) ist vor der Glasbläserlampe am

Fig. 167.



einen Ende in eine Spitze ausgezogen, hierauf gereinigt und getrocknet worden. Das Ende bis *c* füllt man mit reinem Kupferoxyd an; hierauf folgt von *c* bis *b* die Mischung des Kupferoxyds mit der zu analysirenden Substanz, von da bis *a* das zum Ausspülen des Mörsers verwendete Kupferoxyd und endlich noch reines Kupferoxyd. Die so gefüllte Röhre wird in einen langen, aus Eisenblech verfertigten Verbrennungsofen gelegt (Fig. 168 a. f. S.) und mittelst eines trocknen Korkes das zur Aufnahme des Wassers bestimmte Chlorcalciumrohr luftdicht befestigt. Dieser Apparat besteht aus einer mit Chlorcalciumstücken gefüllten Röhre von beistehender Form

(Fig. 169), welche bei *f* mit einem Kork verschlossen ist, durch welchen die enge Glasröhre *g* geht. Der Kork wird hierauf bei *f* mit Siegellack überzogen. Das Chlorcalciumrohr wird vor dem Versuch gewogen; das durch Verbrennen der organischen Substanz entstandene Wasser scheidet sich zum Theil zwischen *a*

Fig. 168.

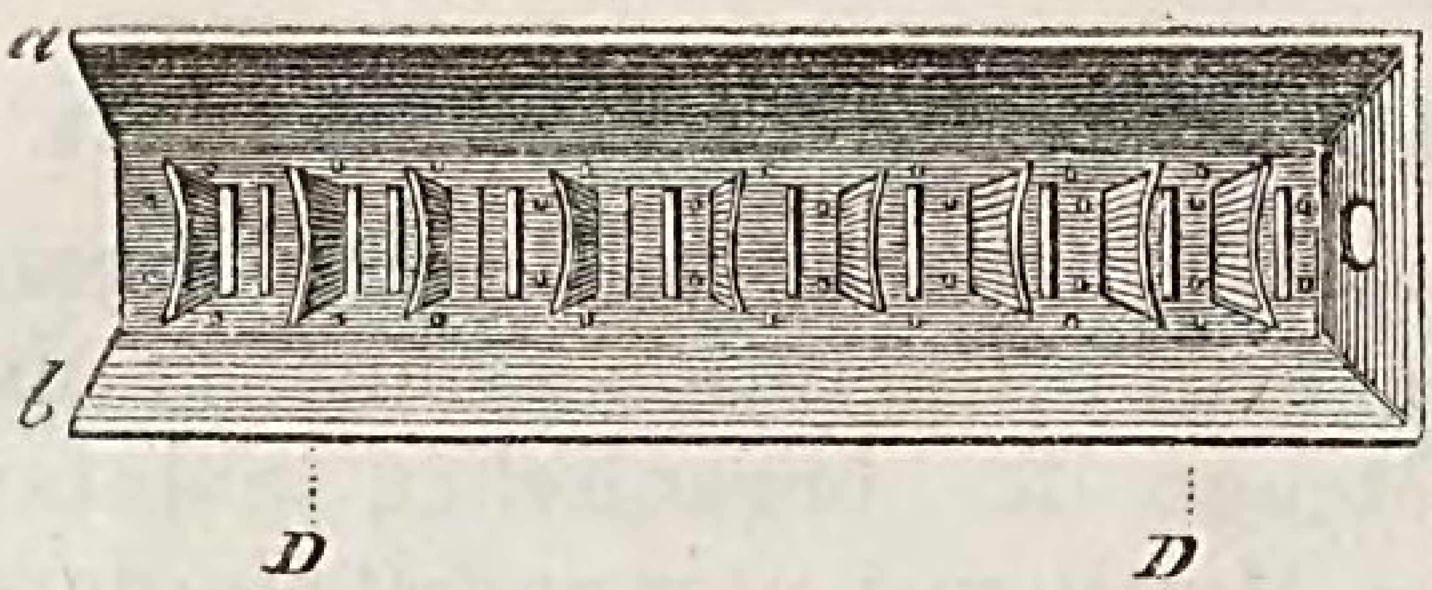
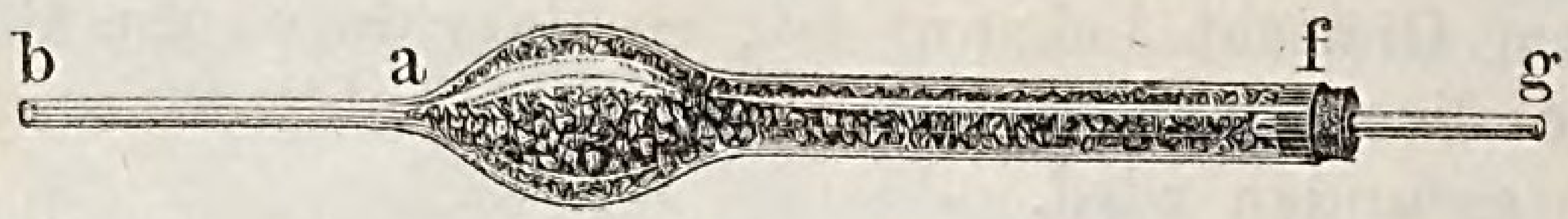
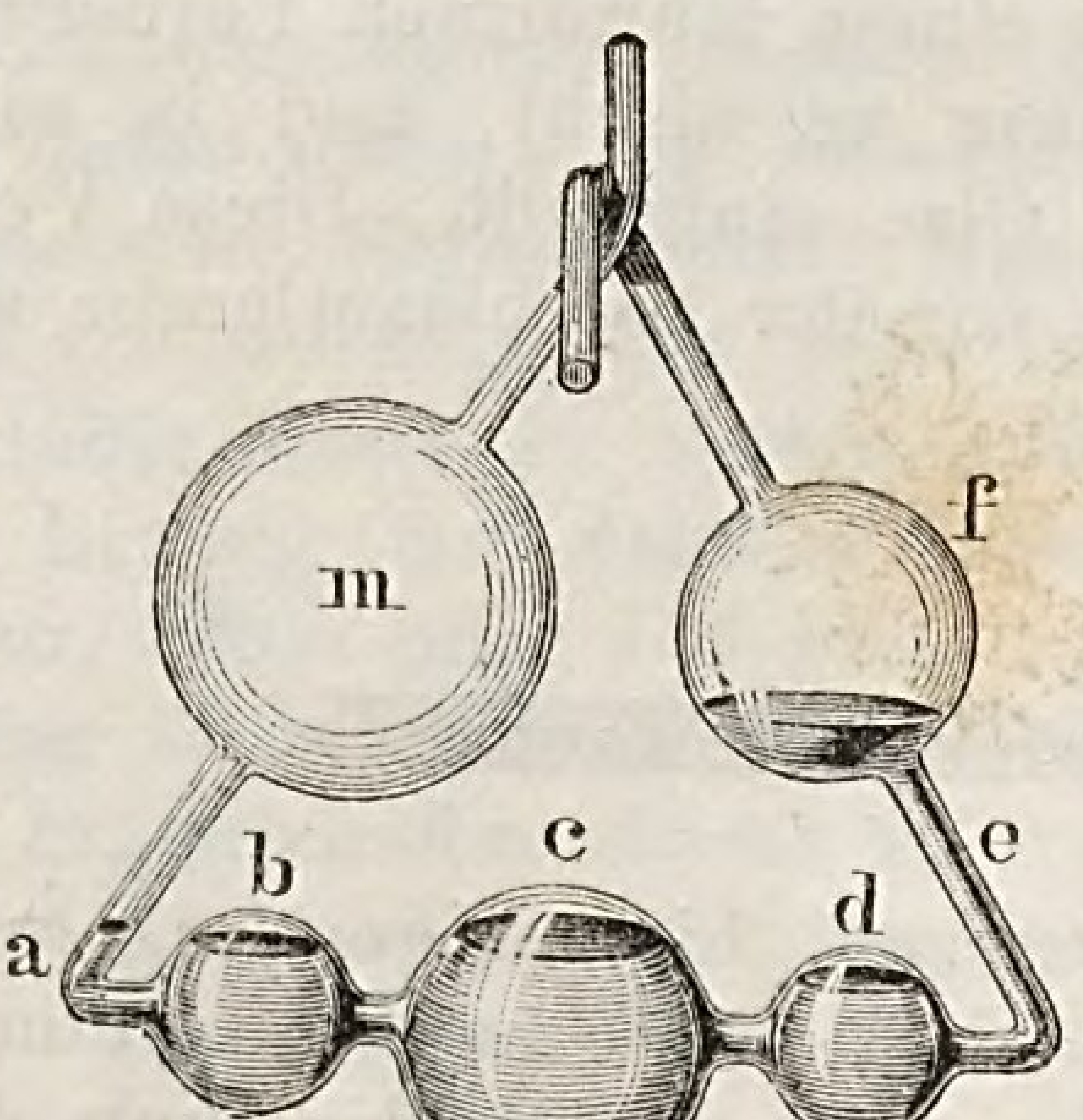


Fig. 169.



und *b* tropfbar flüssig ab, und der übrige Theil wird von dem Chlorcalcium aufgenommen, so dass die durchstreichenden Gase vollkommen getrocknet austreten. Nach beendigter Verbrennung wird das Chlorcalciumrohr abermals gewogen, und die Gewichtszunahme desselben drückt die Menge des bei der Verbrennung gebildeten Wassers aus.

Fig. 170.



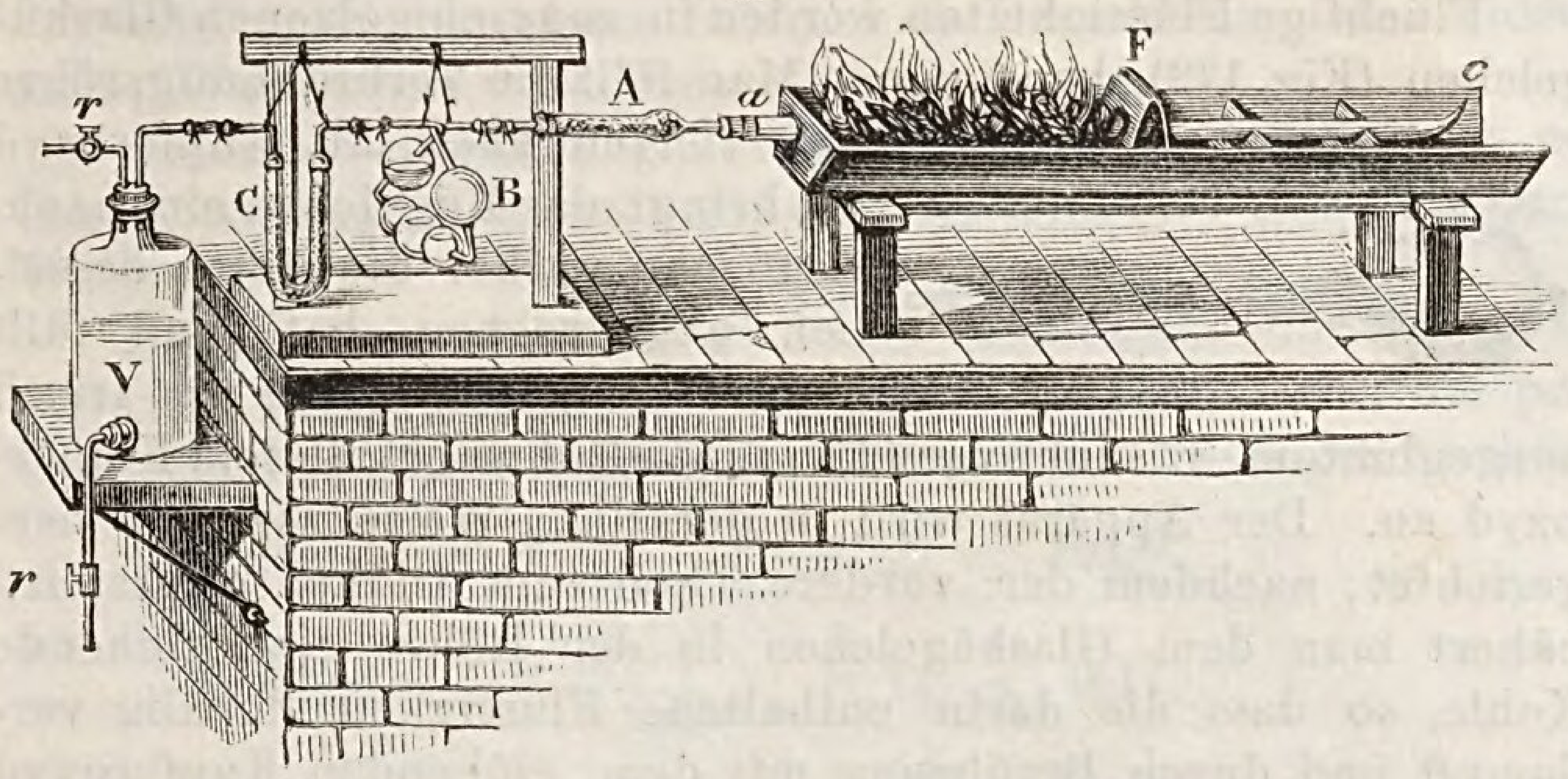
Die bei der Verbrennung entstandene Kohlensäure geht durch das Chlorcalciumrohr und wird von Kalilauge, die in einem Liebig'schen Kugelapparat (Fig. 170) enthalten ist, aufgenommen. Dieser Apparat *B* (Fig. 171) ist durch ein Kautschukrohr mit der Chlorcalciumröhre verbunden; sein Gewicht wird vor und nach dem Versuch bestimmt, und die Gewichtszunahme drückt die Menge der bei der Verbrennung entstandenen Kohlensäure aus.

Hat man diese Apparate vorgerichtet und in der in Fig. 171 dargestellten Weise *) verbunden, so erhitzt man den vorderen Theil *a* der Verbrennungsröhre durch Umgeben mit glühenden Kohlen, schützt dabei die hinteren Theile vor der Wir-

*) In Fig. 171 sind die Apparate *C* und *V* unwesentlich und können weggelassen werden.

kung der Hitze durch einen Schirm *F* und rückt denselben, wenn das Kupferoxyd vorn glüht, allmälig nach hinten, so

Fig. 171.



dass auch die Mischung der organischen Substanz mit dem Kupferoxyd zum Glühen kommt und verbrennt. Das Wasser verdichtet sich in der Chlorcalciumröhre *A*, die Kohlensäure in dem Kaliapparat *B*, und wenn zuletzt die ganze Röhre rothglüht und keine Gasblasen mehr in den Kaliapparat eintreten, ist die Verbrennung beendigt. Man bricht hierauf die Spitze der Verbrennungsröhre *c* ab und saugt langsam Luft ein, um alles Wasser und alle Kohlensäure in die zu ihrer Aufnahme bestimmten Apparate überzuführen, worauf der Apparat auseinandergenommen und die Wägung ausgeführt wird.

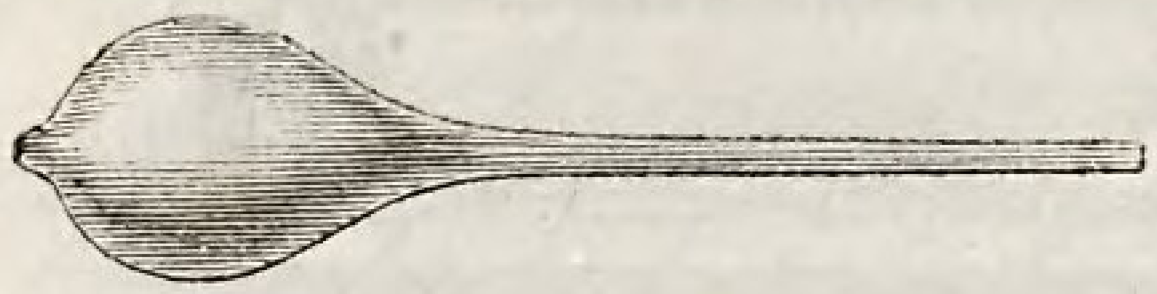
Man verbindet zuweilen den Kaliapparat *B* (Fig. 171) noch mit einer U-förmigen Röhre *C* und einem Aspirator *V*. Die Röhre *C* ist mit Stücken von Kalihydrat gefüllt und dient zur Aufnahme der geringen Menge von Wasserdampf, welchen die aus *B* entweichende Luft mitführt. Sie wird daher mit dem Kaliapparate *B* zusammen gewogen. Der mit Wasser gefüllte Aspirator *V* erleichtert das Durchsaugen von Luft zu Ende des Versuchs. Während der Verbrennung ist der obere Hahn *r* geöffnet, so dass die Luft durch ihn entweichen kann; nach Beendigung der Verbrennung öffnet man den unteren Hahn *r'* und verschliesst *r*, so dass das ausfliessende Wasser durch Luft ersetzt wird, welche bei *c* eindringt und den ganzen Apparat durchströmt.

Da die Zusammensetzung der Kohlensäure (sie enthält 27,27 Proc. Kohlenstoff) und die des Wassers (es enthält 11,11 Proc. Wasserstoff) bekannt ist, so kann man aus dem Gewicht der

erhaltenen Kohlensäure und des Wassers leicht die in der zur Analyse verwendeten Menge der organischen Substanz enthaltene Menge von Kohlenstoff und Wasserstoff berechnen.

Flüchtige Flüssigkeiten werden in zugeschmolzenen Glaskügelchen (Fig. 172) abgewogen. Man füllt die Verbrennungsröhre zum vierten Theil mit Kupferoxyd an, bringt das Kügelchen ein, nachdem man vorher die Spitze desselben abgebrochen hat, und füllt hierauf die ganze Röhre mit frisch ausgeglühtem, in einer verschlossenen Röhre erkaltetem Kupferoxyd an. Der Apparat wird in derselben Weise wie oben hergerichtet; nachdem der vordere Theil zum Glühen erhitzt ist, nähert man dem Glaskügelchen in der Röhre eine glühende Kohle, so dass die darin enthaltene Flüssigkeit allmälig verdampft und durch Berührung mit dem glühenden Kupferoxyd zu Kohlensäure und Wasser verbrennt.

Fig. 172.



Es giebt einige organische Substanzen, welche durch Kupferoxyd nur schwierig vollständig verbrennen, weil sie nicht innig mit demselben sich vermengen lassen, oder beim Erhitzen viel Kohle abscheiden, die nicht mit einer zur Verbrennung genügenden Menge von Kupferoxyd in unmittelbare Berührung kommt. Solche schwerverbrennliche Stoffe verbrennt man gewöhnlich mit chromsaurem Bleioxyd; dieses enthält in demselben Volum viel mehr Sauerstoff als das Kupferoxyd, schmilzt ausserdem und entwickelt in starker Hitze Sauerstoffgas, wodurch alle etwa abgeschiedene Kohle völlig verbrennt. Das chromsaure Bleioxyd verwandelt sich beim Glühen mit Kohle in Chromoxyd und metallisches Blei.

Bestimmung des Sauerstoffs.

774. Den Sauerstoffgehalt der organischen Substanzen bestimmt man immer auf indirectem Wege durch den sogenannten Verlust. Enthält eine organische Substanz nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, so ermittelt man durch den directen Versuch den Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt derselben, berechnet ihn auf 100 Gewichtstheile der organischen Substanz und nimmt das Fehlende für Sauerstoff an. In derselben Weise verfährt man bei der Bestimmung des Sauerstoffgehalts von Substanzen, welche ausser Kohlenstoff und Wasserstoff noch Stickstoff, Chlor u. s. w. enthalten;

man bestimmt den procentischen Gehalt an allen Elementen und ergänzt die Summe derselben auf 100 Gewichtstheile durch Hinzurechnung der erforderlichen Menge von Sauerstoff.

Wir wollen an einem Beispiel die Berechnung des Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Sauerstoffgehalts zeigen.

Bei der Verbrennung des Rohrzuckers mit Kupferoxyd geben 0,300 Grm. Substanz 0,463 Grm. Kohlensäure und 0,174 Grm. Wasser.

Da die Kohlensäure 27,27 Proc. Kohlenstoff und das Wasser 11,11 Proc. Wasserstoff enthält, so berechnet sich die procentische Zusammensetzung des Rohrzuckers aus obiger Analyse:

$$\text{Kohlenstoff } \frac{0{,}463}{0{,}300} \times 27{,}27 = 42{,}09.$$

$$\text{Wasserstoff } \frac{0{,}174}{0{,}300} \times 11{,}11 = 6{,}44.$$

Summe 48,53.

Sauerstoff (Verlust) 51,47.

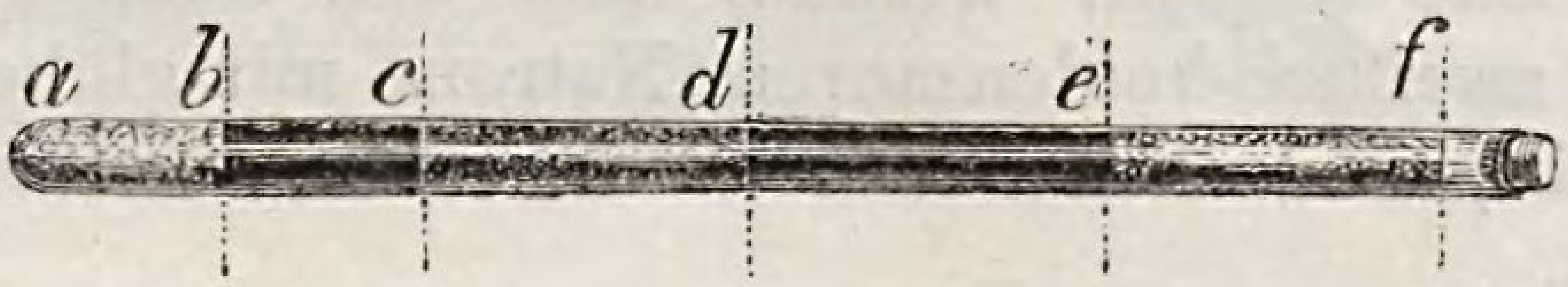
100,00.

Bestimmung des Stickstoffs.

775. Der Stickstoffgehalt der organischen Stoffe lässt sich hauptsächlich nach zwei verschiedenen Methoden bestimmen. Nach dem ersten Verfahren verbrennt man die Substanz mit Kupferoxyd in einer Röhre, aus welcher man durch einen Strom von Kohlensäure die atmosphärische Luft verdrängt hat, und sammelt die bei der Verbrennung gebildeten Gase, Kohlensäure und Stickstoffgas, in einer Glasglocke auf; letzteres Gas wird für sich erhalten und seine Menge gemessen, indem man die Kohlensäure durch Kali absorbirt. Nach dem zweiten Verfahren erhitzt man die organische Substanz mit einem Gemenge von Natronhydrat und Kalkhydrat, und sammelt das hierdurch freiwerdende Ammoniak in Chlorwasserstoffsäure auf. Man bestimmt hierauf die Menge des aufgenommenen Ammoniaks und berechnet daraus die Menge des Stickstoffs.

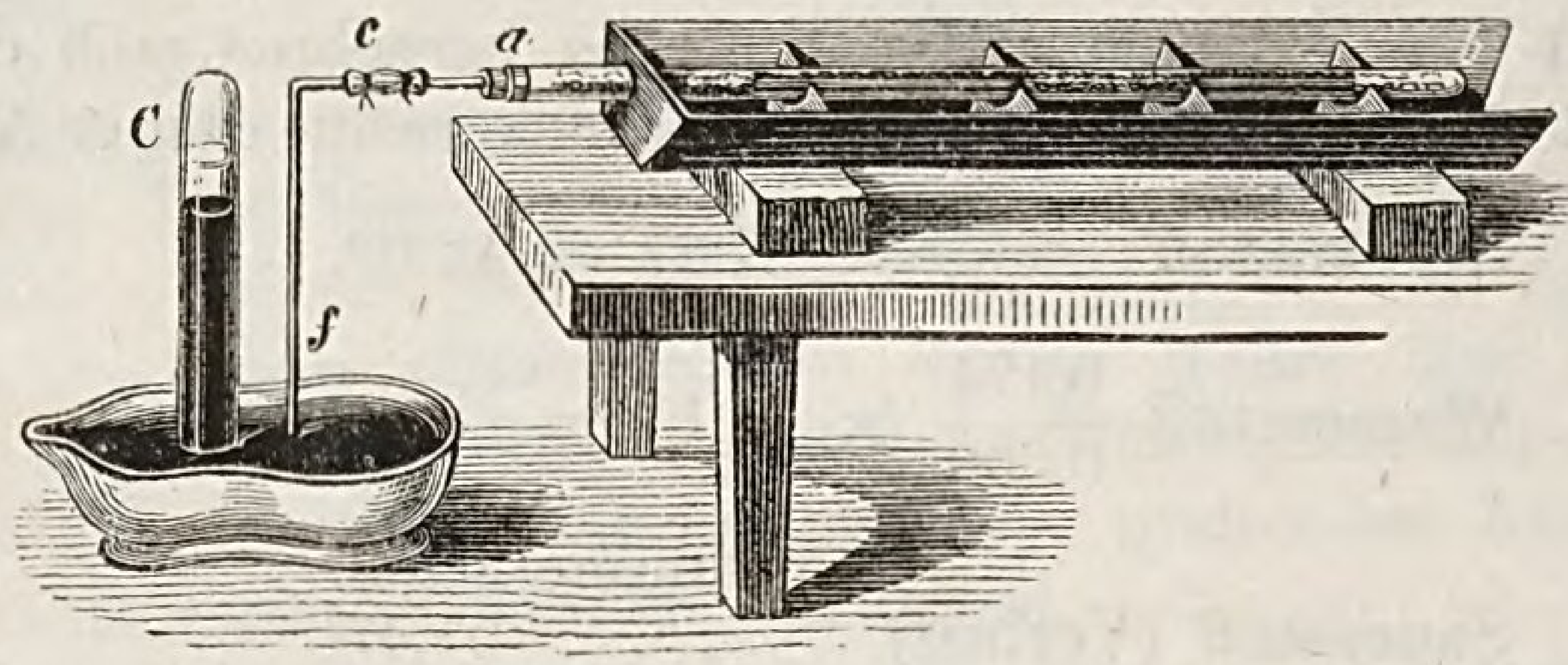
776. Nach dem ersten Verfahren wendet man eine am einen Ende zugeschmolzene Verbrennungsröhre *af* (Fig. 173) von

Fig. 173.



etwa 4 Fuss Länge an. An das Ende *ab* derselben bringt man etwa 20 Gramm zweifach-kohlensaures Natron, davor eine Schicht *bc* reines Kupferoxyd, worauf eine Mischung der abgewogenen organischen Substanz mit viel Kupferoxyd *cd* folgt; vor diese bringt man wieder reines Kupferoxyd *ed* und zuletzt eine Schicht von metallischen Kupferdrehspänen. Man legt die vorgerichtete Röhre *ab* in einen Verbrennungsofen (Fig. 174),

Fig. 174.



befestigt an das Ende mittelst eines Korks eine gebogene Gasleitungsröhre *cf*, und taucht diese in eine kleine Quecksilberwanne unter. Man erwärmt zuerst das doppelt-kohlensaure Natron mit einigen glühenden Kohlen und verdrängt durch die entweichende Kohlensäure die in der Röhre enthaltene atmosphärische Luft, welche in Blasen durch das Quecksilber streicht. Wenn eine aufgefangene Probe des Gases von Kalilauge vollständig absorbirt wird, bringt man eine mit Quecksilber gefüllte graduirte Glasglocke *C*, in welche man 50 bis 60 Cubik-Centimeter Kalilauge aufsteigen lässt, über die Oeffnung der Gasleitungsröhre, erhitzt durch Umgeben mit glühenden Kohlen zuerst den vorderen Theil der Verbrennungsröhre, und nähert, wenn dieser gehörig glüht, die Kohlen der Mischung der organischen Substanz mit Kupferoxyd. Gleichzeitig erhitzt man das hinter der Mischung befindliche reine Kupferoxyd zum Glühen. Hat man, allmälig fortschreitend, die ganze Röhre zum Glühen gebracht, so ist alle organische Substanz verbrannt, und man muss nun wieder die hierbei entstandenen Gase, Kohlensäure und Stickstoff, aus der Röhre in die Glocke treiben, weshalb man den noch unzersetzten Theil des zweifach-kohlensauren Natrons mit glühenden Kohlen umgiebt, so dass abermals ein Strom von Kohlensäure sich entwickelt.

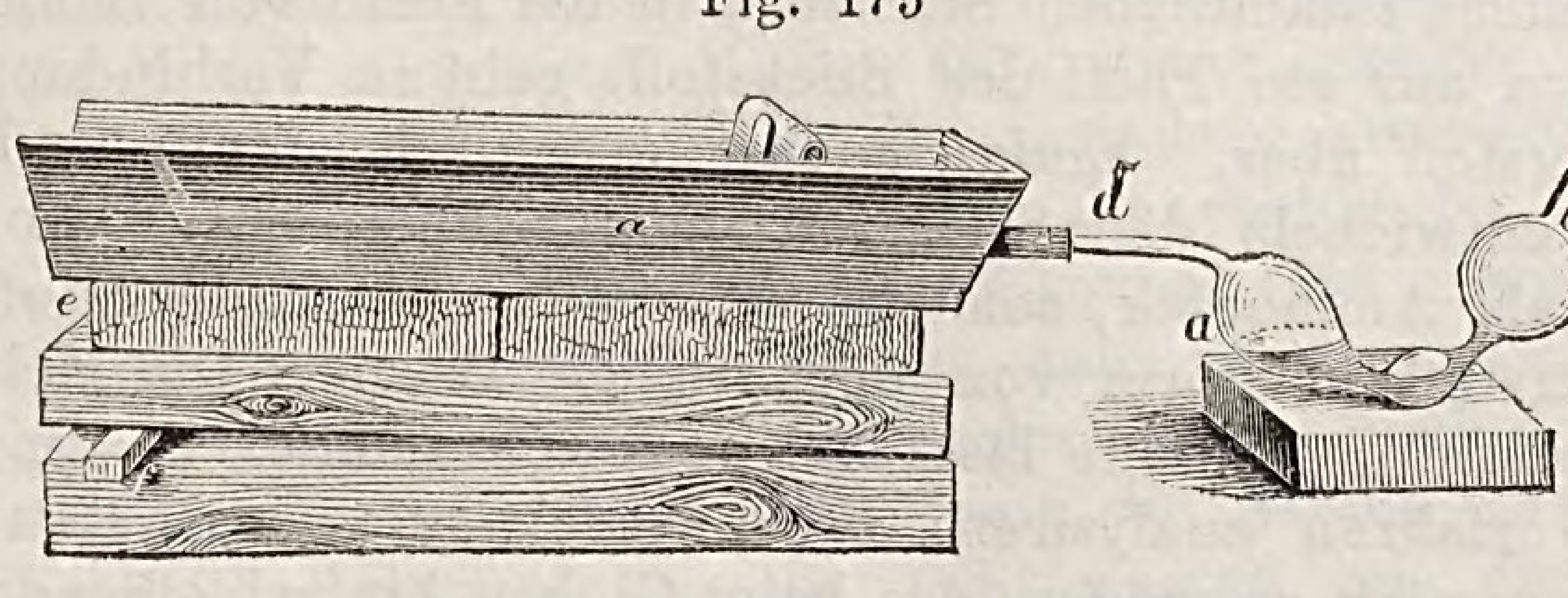
Die bei der Verbrennung gebildete und die aus dem dop-

pelt-kohlensauren Natron entwickelte Kohlensäure wird in der Glocke von der Kalilauge absorbirt, so dass in dieser nur das Stickstoffgas bleibt, dessen Menge man misst. Man bringt zu diesem Zwecke die Glocke in ein grosses Gefäss mit destillirtem Wasser, wobei das Quecksilber niedersinkt und die Kalilauge sich mit dem Wasser vermischt, und misst die Menge des Stickstoffs. Gleichzeitig muss der Barometerstand und die Temperatur des Wassers bestimmt werden, worauf man alle nöthigen Angaben besitzt, um das Gewicht des aus der organischen Substanz entwickelten Stickstoffs zu berechnen.

777. Nach dem zweiten Verfahren wird der in der organischen Substanz enthaltene Stickstoff durch Glühen mit Alkalihydrat in Ammoniak übergeführt und als solches bestimmt. Man trägt in eine concentrirte Natronlauge etwa doppelt so viel Aetzkalk als die Lösung Natronhydrat enthält, und entfernt das überschüssige Wasser durch Erhitzen im hessischen Tiegel. Das hierdurch erhaltene Gemenge von Natronhydrat und Kalkhydrat, der sogenannte Natronkalk, wird gepulvert und einem wohl verschlossenen Gefäss aufbewahrt.

Man wägt die zu analysirende Substanz genau ab und vermischt sie mit der sechs- bis zehnfachen Menge von Natronkalk in einem lauwarmen Mischungsmörser, füllt das Gemenge in eine Verbrennungsröhre, ähnlich den bei der Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung angewendeten, und bringt vor die Mischung eine Schicht reinen Natronkalk. Ein frisch ausgeglühter lockerer Asbestpfropf, den man vorn anbringt, verhindert, dass von dem leichten Natronkalk Theile durch den Gasstrom fortgeführt werden. An das offene Ende der Röhre befestigt man luftdicht einen mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure gefüllten Kugelapparat, worin alles Ammoniak zurückgehalten wird. Die Röhre wird in dem Verbrennungsofen (Fig. 175) erhitzt.

Fig. 175



Man umgiebt zuerst den vorderen Theil der Röhre mit glühenden Kohlen, und rückt, wenn dieser glüht, den Schirm allmälig nach hinten, so dass die Mischung der organischen Substanz mit Natronkalk erhitzt wird, bis zuletzt die ganze Röhre rothglüht. Es entwickelt sich hierbei ausser Ammoniak auch freier Wasserstoff, von dem Hydratwasser des Natronhydrats herrührend, dessen Sauerstoff an die organische Substanz getreten ist; ferner in vielen Fällen Kohlenwasserstoff, während alle Kohlensäure von dem Natron zurückgehalten wird. Man nimmt nach beendigter Verbrennung, wobei die anfangs geschwärzte Mischung wieder ganz weiss geworden sein muss, den Kugelapparat ab, giesst die saure Flüssigkeit in eine Porcellanschale und zersetzt sie mit Zweifach-Chlorplatin.

Beim Abdampfen im Wasserbad hinterbleibt ein Rückstand von Chlorplatinammonium (Platinsalmiak) und überschüssigem Zweifach-Chlorplatin, welcher mit Alkohol oder einer Mischung von Alkohol und Aether behandelt wird, worin das Zweifach-Chlorplatin sich löst, das Chlorplatinammonium aber ungelöst zurückbleibt, so dass es auf einem Filter gesammelt, bei 100° C. getrocknet und gewogen werden kann. 100 Thle. Chlorplatinammonium enthalten 7,624 Thle. Ammoniak oder 6,28 Thle. Stickstoff. Man kann auch den gesammelten Platinsalmiak glühen und das hinterbleibende Platin wägen. 1 Aeq. Platin entspricht in diesem Falle 1 Aeq. Stickstoff, oder auf 100 Thle. Platin sind 14,14 Thle. Stickstoff in der organischen Substanz vorhanden gewesen.

778. Nicht in allen stickstoffhaltigen organischen Verbindungen lässt sich nach dem zweiten Verfahren der Gehalt an Stickstoff bestimmen. Diejenigen künstlich dargestellten organischen Stoffe, welche Salpetersäure oder überhaupt ein Oxyd des Stickstoffs enthalten, entwickeln beim Glühen mit Natronkalk nicht sämmtlichen Stickstoff in der Form von Ammoniak, sondern nur ein Theil des Stickstoffs geht in Verbindung mit Wasserstoff über. Einige andere organische Stoffe, z. B. Indigo, entwickeln den Stickstoff beim Glühen mit Natronkalk nicht als Ammoniak, sondern verbunden mit Kohlenstoff und Wasserstoff in Form von organischen Basen. Die Mehrzahl der organischen Stoffe lässt sich indessen auch nach dem zweiten Verfahren analysiren; besonders wenn man, statt den Platinsalmiak zu wägen, das beim Glühen hinterbleibende Platin wägt, weil in allen Fällen in dem Niederschlag auf 1 Aeq.

Platin 1 Aeq. Stickstoff vorhanden ist. Das erste Verfahren ist dagegen allgemein auf alle organischen Verbindungen anwendbar.

779. Zur quantitativen Bestimmung der in organischen Verbindungen enthaltenen übrigen Elemente, wie Schwefel, Phosphor, Chlor, Brom, Jod u. s. w., verfährt man genau in derselben Weise, wie bei der qualitativen Prüfung auf diese einfachen Stoffe beschrieben wurde (770 ff.), mit dem Unterschiede, dass man eine gewogene Menge der organischen Substanz anwendet, und die Menge der daraus erhaltenen Producte gleichfalls durch die Wage bestimmt.

Ermittelung der chemischen Formel der organischen Verbindungen.

780. Wir haben im Vorhergehenden gesehen, wie man die procentische Zusammensetzung der organischen Stoffe ermittelt, und es handelt sich nun darum, diese durch eine chemische Formel darzustellen. Dividirt man die in einem gewissen Gewicht, z. B. in 100 Thln. eines organischen Stoffes, enthaltene Menge von Kohlenstoff durch das Aequivalent des Kohlenstoffs, die Menge des Wasserstoffs durch das Aequivalent des Wasserstoffs, die Menge des Sauerstoffs durch das Aequivalent des Sauerstoffs, so drücken, wie leicht einzusehen, die Quotienten das Verhältniss der Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Sauerstoffäquivalente aus, welche in dem organischen Stoff mit einander verbunden sind. Man hätte diese Verhältnisszahlen nur durch die einfachsten Zahlen darzustellen, um die Zusammensetzung des Körpers durch die einfachste chemische Formel ausgedrückt zu haben. Da aber die chemische Analyse, sowie überhaupt jede Messung und Wägung, eine gewisse Abweichung von der Wirklichkeit oder einen sogenannten Fehler enthält, so kann eine solche chemische Formel noch als statthaft angenommen werden, auch wenn die daraus berechnete procentische Zusammensetzung nicht genau mit der durch den Versuch gefundenen übereinstimmt, vorausgesetzt, dass

die Abweichung nicht grösser ist, als die Fehler bei guten Analysen, welche durch die Erfahrung auf 0,2 bis 0,3 Proc. für den Kohlenstoffgehalt und 0,1 bis 0,2 Proc. für den Wasserstoffgehalt festgestellt sind.

781. Die chemische Formel eines Stoffes soll indessen mehr als der blosse Ausdruck der procentischen Zusammensetzung desselben sein; sie soll ausserdem darstellen, wie viel Aequivalente der einzelnen Elemente in einem Aequivalent oder einem Molekül der Verbindung enthalten sind.

Die procentische Zusammensetzung der reinen Essigsäure lässt sich z. B. durch die Formel CHO darstellen; die Erfahrung hat aber gezeigt, dass die chemische Formel der Essigsäure das Vierfache des vorhergehenden procentischen Ausdrucks ist, nämlich: $C_4H_4O_4$, weil die hierdurch dargestellte Menge von Essigsäure sich mit 1 Aeq. Basis vereinigt.

Um daher die wirkliche chemische Formel eines Körpers zu finden, muss man ausser seiner procentischen Zusammensetzung noch das Gewicht des Aequivalents oder des Moleküls desselben kennen, oder man muss auf irgend eine Weise ermitteln, wie viele Aequivalente Kohlenstoff (oder Wasserstoff oder Sauerstoff) in einem Aequivalent der Verbindung enthalten sind, woraus sich das nach der procentischen Zusammensetzung berechnete Verhältniss der Elemente durch eine chemische Formel darstellen lässt. Die Analyse des Alkohols hat z. B. gezeigt, dass das Verhältniss der darin enthaltenen Elemente durch die Formel C_2H_3O dargestellt werden kann; durch andere Versuche hat sich aber ergeben, dass der Alkohol 4 Aeq. Kohlenstoff enthält, wonach obige Formel verdoppelt werden muss, so dass die wahre chemische Formel des Alkohols durch $C_4H_6O_2$ ausgedrückt wird.

782. Die organischen Stoffe besitzen theils den Charakter von Säuren, theils von Basen, theils sind sie indifferenter Natur. Man hat daher, je nach der Natur des zu untersuchenden Stoffes, verschiedene Wege zur Bestimmung des Aequivalents desselben einzuschlagen.

Um das Aequivalent einer Säure zu bestimmen, sucht man ein neutrales Salz derselben darzustellen, und ermittelt die mit 1 Aeq. der Basis verbundene Menge des organischen Stoffes, welche das Aequivalent der Säure ausdrückt. Hierzu eignen sich besonders die Silberoxydsalze, weil sie in der Regel wasserfrei sind und keinen Ueberschuss von Basis enthalten. Man verbrennt in einem Porcellantiegel eine getrocknete und genau

abgewogene Menge des Silbersalzes, und bestimmt die Menge des hierbei hinterbleibenden reinen Silbers. Berechnet man hierauf die mit 1 Aeq. Silberoxyd (116 Gewichtsthle.) verbundene Menge der organischen Substanz, so drückt dieselbe 1 Aeq. der Säure aus; in dem Säurehydrat ist statt 1 Aeq. Silberoxyd 1 Aeq. Wasser enthalten. Hat man ferner durch die Elementaranalyse die procentische Zusammensetzung des Säurehydrats ermittelt, so berechnet man hierauf, wie viel von den einzelnen Elementen in dem durch das Aequivalent des Säurehydrats ausgedrückten Gewicht enthalten sind, und erfährt durch Division mit dem Aequivalentgewicht der einzelnen Elemente die Anzahl der in dem Aequivalent der Verbindung enthaltenen Elementaräquivalente.

Wir wollen dies an einem Beispiele zeigen:

Durch die Verbrennung des Essigsäurehydrats mit Kupferoxyd hat man folgende Zusammensetzung dieser Säure gefunden *):

Kohlenstoff	40,00
Wasserstoff	6;67
Sauerstoff	53,33
	100,00

Dividirt man durch die dazu gehörigen Aequivalentgewichte der Elemente, so drücken die Quotienten das Verhältniss der in der Verbindung enthaltenen Anzahl der Elementaräquivalente aus:

Für den Kohlenstoff . . $\frac{40,00}{6} = 6,67.$

Für den Wasserstoff . . $\frac{6,67}{1} = 6,67.$

Für den Sauerstoff . . . $\frac{53,33}{8} = 6,67.$

Diese Zahlen zeigen, dass die in dem Essigsäurehydrat enthaltene Anzahl von Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Sauerstoffäquivalenten in dem Verhältniss von 1 : 1 : 1 steht, oder dass die procentische Zusammensetzung der Essigsäure durch die Formel CHO dargestellt werden kann.

Stellt man das essigsaure Silberoxyd dar und verbrennt eine abgewogene Menge desselben in einem Porcellantiegel, so

*) Wir nehmen hierbei an, um das Verständniss nicht unnöthig zu erschweren, dass die directe Analyse absolut genaue Resultate geliefert habe.

findet man, dass dasselbe in 100 Thln. 64,67 Thle. Silber und mithin 69,46 Thle. Silberoxyd enthält. Die Zusammensetzung des essigsauren Silberoxyds ist daher:

Silberoxyd	69,46
Wasserfreie Essigsäure	30,54
	100,00.

Berechnet man hieraus, wie viel wasserfreie Essigsäure mit 1 Aeq. oder 116 Gewichtsthln. Silberoxyd verbunden ist, so findet man:

$$69{,}46 : 116 = 30{,}54 : x = 51{,}0 \text{ Essigsäure.}$$

Das Aequivalent der wasserfreien Essigsäure wiegt also 51,0, und wenn man hierzu das Gewicht von 1 Aeq. Wasser (9 Gewichtsthle.) addirt, so findet man das Aequivalent des Essigsäurehydrats: $51{,}0 + 9 = 60{,}0$.

Berechnet man die Zusammensetzung des Essigsäurehydrats auf 60 Gewichtsthle., so findet man:

Kohlenstoff . .	24	$= 4 \times 6 = 4$ C,
Wasserstoff . .	4	$= 4 \times 1 = 4$ H,
Sauerstoff . . .	32	$= 4 \times 8 = 4$ O.
	60.	

Die chemische Formel des Essigsäurehydrats ist hiernach $C_4H_4O_4$.

783. Um das Aequivalent einer Basis zu bestimmen, verbindet man dieselbe mit einer starken Säure und analysirt das Salz, indem man sowohl die Menge der Säure, als auch die Menge der in dem organischen Stoff enthaltenen Elementarbestandtheile ermittelt. Es ist hierauf leicht, die mit 1 Aeq. der Säure verbundenen Mengen der einzelnen Bestandtheile zu berechnen, und durch Division mit den dazu gehörigen Aequivalentgewichten die Anzahl der Elementaräquivalente zu ermitteln.

Die Zusammensetzung der Salze der organischen Basen entspricht derjenigen der Ammoniaksalze. Die Salze der Sauerstoffsäuren enthalten stets auf 1 Aeq. der Säure noch 1 Aeq. Wasser, und in den Salzen der Wasserstoffsäuren ist 1 Aeq. der Wasserstoffsäuren geradezu mit 1 Aeq. der Basis vereinigt, ohne dass eine Abscheidung von Wasser stattgefunden hat.

Wir wollen, um ein Beispiel anzuführen, die Zusammensetzung des chlorwasserstoffsauren Kreatinins berechnen. Durch die Analyse wurde folgende procentische Zusammensetzung dieses Salzes gefunden:

Kohlenstoff	32,11
Wasserstoff	5,35
Stickstoff	28,09
Sauerstoff	10,71
Chlor	23,74
	100,00.

Berechnet man diese Zusammensetzung auf 1 Aeq. oder 35,5 Gewichtsthle Chlor, so findet man:

Kohlenstoff . . .	48	$= 8 \times 6$	$= 8\,C$,
Wasserstoff . . .	8	$= 8 \times 1$	$= 8\,H$,
Stickstoff	42	$= 3 \times 14$	$= 3\,N$,
Sauerstoff . . .	16	$= 2 \times 8$	$= 2\,O$,
Chlor	35,5	$= 1 \times 35,5$	$= 1\,Cl$.

Die chemische Formel des chlorwasserstoffsauren Kreatinins ist also $C_8H_8N_3O_2Cl$, oder wenn man hiervon 1 Aeq. Chlorwasserstoffsäure, HCl, abzieht, so findet man die Formel des Kreatinins: $C_8H_7N_3O_2$, womit die directe Analyse des freien Kreatinins übereinstimmt; denn diese ergab folgende procentische Zusammensetzung:

	Aeq.		Berechnet.	Gefunden.
Kohlenstoff	8	48 . . .	42,48 . . .	42,48
Wasserstoff . . .	7	7 . . .	6,19 . . .	6,19
Stickstoff	3	42 . . .	37,17 . . .	37,17
Sauerstoff . . .	2	16 . . .	14,16 . . .	14,16
1 Aeq. Kreatinin		113 . .	100,00 . . .	100,00.

Statt das chlorwasserstoffsaure Salz zu analysiren, kann man eben so gut das schwefelsaure oder salpetersaure Salz der Analyse unterwerfen und die Zusammensetzung auf 1 Aeq. Säure berechnen.

In vielen Fällen wendet man zur Bestimmung des Aequivalents der organischen Basen die Doppelsalze an, welche dieselben mit Zweifach-Chlorplatin bilden und deren Zusammensetzung der des Chlorplatinammoniums, $NH_3 . HCl + PtCl_2$, entspricht, wenn man darin 1 Aeq. Ammoniak durch 1 Aeq. der organischen Basis ersetzt. Bestimmt man in demselben die Menge des Platins und berechnet hierauf die Zusammensetzung auf 1 Aeq. Platin (99 Gewichtsthle.), so hat man nur die Gewichte von 2 Aeq. Chlor und 1 Aeq. Chlorwasserstoffsäure abzuziehen, um das Aequivalentgewicht der organischen Basis zu erhalten.

784. Da die indifferenten Stoffe keine Verbindungen eingehen, so muss man zur Bestimmung ihres Aequivalents einen

anderen Weg einschlagen. Im Allgemeinen sucht man dieselben in mehrere andere Verbindungen von bekanntem Aequivalent zu zerlegen, oder man verwandelt sie durch Einwirkung verschiedener Reagentien in andere Stoffe von bekannter Formel, zu denen sie in einer nachweisbaren Beziehung stehen.

Die Analyse des Essigäthers hat ergeben, dass die Zusammensetzung desselben durch die Formel C_2H_2O ausgedrückt ist; bei der Behandlung desselben mit Kalilauge spaltet sich aber derselbe in gleiche Aequivalente Aethyloxydhydrat, $HO . C_4H_5O$, und Essigsäurehydrat, $HO . C_4H_3O_3$, und man ersieht hieraus, dass der Essigäther 8 Aeq. Kohlenstoff enthält; vervierfacht man daher obigen Ausdruck der Zusammensetzung des Essigäthers, so erhält man für das Aequivalent desselben die Formel: $4(C_2H_2O) = C_8H_8O_4 = C_4H_5O . C_4H_3O_3$.

Die Analyse des Bittermandelöls ergab die durch die Formel C_7H_3O darstellbare Zusammensetzung; beim Stehen an der Luft nimmt das Bittermandelöl Sauerstoff auf und verwandelt sich in Benzoësäure, deren Formel durch die Analyse ihrer Salze zu $C_{14}H_6O_4$ bestimmt wurde. Man sieht hieraus, dass obige Formel des Bittermandelöls verdoppelt werden muss:

$$2(C_7H_3O) = C_{14}H_6O_2;\ C_{14}H_6O_2 + 2O = C_{14}H_6O_4.$$

785. Wir haben (747.) gesehen, dass die Volume der in Verbindung tretenden einfachen Gase unter sich in einem sehr einfachen Verhältniss stehen, und dass ferner das Volum der entstandenen Verbindung, im gasförmigen Zustande, zu der Summe der in Verbindung getretenen Gase in einem durch einfache Zahlen ausdrückbaren Verhältniss steht. Dieses Gesetz findet nicht nur auf die bei gewöhnlicher Temperatur gasförmigen Stoffe Anwendung, sondern auch wahrscheinlich auf alle ohne Zersetzung flüchtigen Stoffe, wenn man sie bei so hohen Temperaturen untersucht, dass ihr Dampf, wenigstens annähernd, das Ausdehnungsverhältniss der permanenten Gase zeigt. Auch auf die organischen Verbindungen findet dieses Gesetz Anwendung. Das Aequivalent der meisten flüchtigen organischen Verbindungen wird im Dampfzustande durch 4 Volume dargestellt; eine kleinere Anzahl enthält in einem Aequivalent 2 Volume Dampf.

Es ist daher von grosser Wichtigkeit, die Dichtigkeit des Dampfes organischer Verbindungen kennen zu lernen, da man hierin ein Mittel besitzt, die Richtigkeit einer chemischen Formel zu controliren.

Um die durch den Versuch gefundene Dampfdichte mit der

aus der Formel berechneten Dampfdichte zu vergleichen, verfährt man in folgender Weise:

Die **hypothetische** Dampfdichte des Kohlenstoffs wird zu 0,8292 angenommen, wenn das Aequivalentvolum desselben im gasförmigen Zustande gleich 1 gesetzt wird. Zieht man nämlich

von der Dichtigkeit des Kohlenoxydgases	0,9674
die halbe Dichtigkeit des Sauerstoffgases	0,5528

ab, so bleibt die halbe Dichtigkeit des Kohlenstoffgases 0,4146, wobei vorausgesetzt wird, dass das Kohlenoxydgas aus gleichen Volumen Kohlenstoff und Sauerstoff besteht.

Die Dichtigkeit des Sauerstoffgases ist 1,1056 und sein Aequivalent wird gleichfalls durch 1 Volum dargestellt. Die Dichtigkeit des Wasserstoffgases ist 0,0692, sein Aequivalent enthält 2 Volume. Wir wollen hiernach die theoretische Dampfdichte des Alkohols, $C_4H_6O_2$, berechnen:

4 Aeq. Kohlenstoff	= 4 Vol. Dampf	= 4 × 0,8292	= 3,3168
6 „ Wasserstoff	= 12 „ „	= 12 × 0,0692	= 0,8304
2 „ Sauerstoff	= 2 „ „	= 2 × 1,1056	= 2,2112
1 Aeq. Alkohol	= 4 Vol.		6,3584
1 Vol. Alkoholdampf		$\frac{6,3584}{4}$	= 1,5896.

Die durch den Versuch gefundene Dampfdichte ist 1,602 und weicht daher nur wenig von obiger Zahl ab. Diese Differenz rührt daher, dass alle derartigen Versuche einen gewissen Fehler mit sich bringen. In anderen Fällen muss man die Gewichtssumme der gasförmigen Aequivalentvolume aber nicht durch 4, sondern nur durch 2 dividiren, um eine der gefundenen Dampfdichte nahe kommende Zahl zu erhalten. In diesem Falle wird das Aequivalent der Verbindung durch 2 Volume Dampf dargestellt. Andere Chemiker verdoppeln alsdann die chemische Formel und drücken die Moleküle aller flüchtigen organischen Stoffe durch 4 Volume aus.

Einfacher ist es nach dem früher (750.) angegebenen Verfahren, das Aequivalentvolum der flüchtigen organischen Verbindung zu ermitteln, und daraus wie (751.) angegeben wurde, die theoretische Dampfdichte zu berechnen.

Allgemeine chemische Eigenschaften der organischen Verbindungen.

786. Die organischen Verbindungen enthalten zusammengesetzte kohlenstoffhaltige Radicale, welche selbst weiterer Veränderungen fähig sind, während in den unorganischen Stoffen meistens einfache und daher unveränderliche Radicale enthalten sind; erstere erleiden daher durch die Einwirkung verschiedener Kräfte leichter Veränderungen als letztere. Je zusammengesetzter eine organische Verbindung, je grösser die Anzahl der in ihr enthaltenen Elementar-Aequivalente ist, um so leichter zersetzt sie sich in der Regel in Folge derselben Einwirkung. Alle organischen Stoffe werden vollständig in unorganische Stoffe (Kohlensäure, Wasser, Stickstoff u. s. w.) übergeführt, wenn sie bei Glühhitze mit Sauerstoff in Berührung kommen. Wir wollen in dem Folgenden die Einwirkung verschiedener Stoffe auf die organischen Verbindungen beschreiben, insofern sich darüber etwas Allgemeines bestimmen lässt.

Einwirkung des Sauerstoffgases.

787. Einige organische Stoffe besitzen hinreichende Verwandtschaft zu Sauerstoff, um denselben schon bei gewöhnlicher Temperatur aus der Luft aufzunehmen. Sie verwandeln sich hierdurch meistens in Säuren. Das Bittermandelöl, $C_{14} H_6 O_2$, geht hierbei in Benzoësäure, $C_{14} H_6 O_4$, über; der Aldehyd, $C_4 H_4 O_2$, verwandelt sich in Essigsäure, $C_4 H_4 O_4$. In anderen Fällen wird hierbei kein Sauerstoff aufgenommen, sondern der Sauerstoff entzieht der organischen Verbindung einen Theil ihres Wasserstoffs und bildet damit Wasser. Das Indigweiss,

$C_{16} H_6 N O_2$, geht an der Luft unter Verlust von 1 Aeq. Wasserstoff in Indigblau, $C_{16} H_5 N O_2$, über.

Diese Oxydation der organischen Verbindungen tritt in vielen Fällen erst bei Gegenwart von Platinschwarz oder Platinschwamm ein, oder sie wird dadurch wenigstens sehr begünstigt. Der Alkohol, $C_4 H_6 O_2$, welcher für sich bei der gewöhnlichen Temperatur durch Sauerstoff keine Veränderung erleidet, geht in Berührung mit Sauerstoff und Platinschwarz, unter Verlust von Wasserstoff, in Aldehyd, $C_4 H_4 O_2$, über, und dieser verwandelt sich hierauf weiter durch Aufnahme von Sauerstoff in Eissigsäure, $C_4 H_4 O_4$.

Einwirkung von Chlor, Brom oder Jod.

788. Wenn ein organischer Stoff bei gewöhnlicher Temperatur mit Chlorgas in Berührung gebracht wird, so findet in den meisten Fällen eine Einwirkung statt:

1. Das Chlor tritt zuweilen geradezu in die Verbindung ein, ohne dass etwas abgeschieden wird. Das ölbildende Gas, $C_4 H_4$, geht in Berührung mit Chlor in ein Oel von der Formel $C_4 H_4 Cl_2$ über.
2. Die Mehrzahl der organischen Verbindungen zeigt indessen gegen Chlor ein anderes Verhalten. Das Chlor entzieht der Verbindung einen Theil ihres Wasserstoffs, bildet damit Chlorwasserstoffsäure, und eine gewisse Menge von Chlor tritt in die organische Verbindung ein. Gewöhnlich ist hierbei die Anzahl der eintretenden Chloräquivalente gleich der Anzahl der ausgetretenen Wasserstoffäquivalente. Die Chemiker nehmen an, dass das Chlor hierbei dieselbe Stelle in der Verbindung einnehme, welche früher der Wasserstoff inne hatte, und sie sagen, dass der Wasserstoff durch Chlor vertreten, substituirt sei. Diese Substitution des Wasserstoffs durch Chlor ist eine der am häufigsten bewirkten Verwandlungen organischer Körper; wir werden sogleich noch andere Stoffe kennen lernen, welche in ähnlicher Weise den Wasserstoff vertreten können. Die Substitutionsproducte stehen zu dem ursprünglichen Körper, aus dem sie entstanden sind, in der nächsten Beziehung; sie sind einander isomorph und zeigen in vieler Hinsicht ein ähnliches Verhalten. Ist der ursprüngliche Körper von saurer Natur, so ist die substituirte Verbindung gleichfalls eine Säure, und zwar eine stär-

kere als die normale; aus einem Körper von basischen Eigenschaften entstehen bei der Substitution durch Chlor meistens gleichfalls basische Körper; die basischen Eigenschaften werden aber um so schwächer, je mehr Wasserstoff ausgetreten und durch Chlor ersetzt ist, so dass bei einem gewissen Verhältniss ein Körper entsteht, der nicht mehr die Fähigkeit besitzt, sich mit Säuren zu vereinigen. Indifferente Verbindungen liefern bei der Behandlung mit Chlor wieder indifferente Substitutionsproducte.

Die Phenylsäure, $C_{12} H_6 O_2$, verwandelt sich bei der Behandlung mit Chlor zuerst in Bichlorphenylsäure, $C_{12} \left.\begin{matrix} H_4 \\ Cl_2 \end{matrix}\right\} O_2$, wobei 2 Aeq. Wasserstoff austreten und durch 2 Aeq. Chlor ersetzt werden. Bei weiterer Einwirkung von Chlor geht diese in Trichlorphenylsäure, $C_{12} \left.\begin{matrix} H_3 \\ Cl_3 \end{matrix}\right\} O_2$, über, worin 3 Aeq. Wasserstoff durch 3 Aeq. Chlor vertreten sind. Folgende Gleichung stellt die Entstehung dieses letzten Substitutionsproductes aus der Phenylsäure dar:

$$C_{12} H_6 O_2 + 6\,Cl = C_{12}\,(H_3\,Cl_3)\,O_2 + 3\,H\,Cl.$$

Die Bichlorphenylsäure und die Trichlorphenylsäure sind beide stärkere Säuren als die Phenylsäure.

Bei dem Zusammenkommen von Anilin, $C_{12} H_7 N$, mit Chlor wird ein Theil des ersteren in Trichloranilin, $C_{12} \left.\begin{matrix} H_4 \\ Cl_3 \end{matrix}\right\} N$, verwandelt, welches die Eigenschaften einer Basis nicht mehr besitzt. Die Gleichung:

$$C_{12} H_7 N + 6\,Cl = C_{12}\,(H_4\,Cl_3)\,N + 3\,H\,Cl$$

stellt diese Verwandlung dar.

Das Chloranilin, $C_{12} \left.\begin{matrix} H_6 \\ Cl \end{matrix}\right\} N$, und das Bichloranilin, $C_{12} \left.\begin{matrix} H_5 \\ Cl_2 \end{matrix}\right\} N$, sind dagegen schwache Basen.

3. Es kommt nicht selten vor, dass eine organische Verbindung bei der Behandlung mit Chlorgas zuerst eine gewisse Menge davon aufnimmt, ohne dass Wasserstoff austritt, und dass in dem hierdurch entstehenden neuen Körper hierauf eine Substitution von Wasserstoff durch Chlor stattfindet. Es treten demnach hierbei die beiden ersten Umwandlungen gleichzeitig ein.

Das aus dem ölbildenden Gas durch Einwirkung von Chlor erhaltene Oel, $C_4 H_4 Cl_2$, geht bei fortgesetzter Behandlung mit

Chlorgas allmälig in $C_4 \left.\begin{matrix} H_3 \\ Cl \end{matrix}\right\} Cl_2$, $C_4 \left.\begin{matrix} H_2 \\ Cl_2 \end{matrix}\right\} Cl_2$ und zuletzt in $C_4 Cl_6$ über, worin sämmtlicher Wasserstoff durch Chlor vertreten ist.

4. Bei Gegenwart von Wasser wirkt das Chlor, wie wir schon (69.) gesehen haben, häufig oxydirend. Es wird hierbei das Wasser zersetzt, dessen Wasserstoff sich mit Chlor zu Chlorwasserstoffsäure vereinigt, während der Sauerstoff sich auf die organische Verbindung wirft. Das Bittermandelöl, $C_{14} H_6 O_2$, geht bei der Behandlung mit wässerigem Chlor in Benzoësäure, $C_{14} H_6 O_4$, über, eine Zersetzung, welche durch die Gleichung:

$$C_{14} H_6 O_2 + 2 Cl + 2 HO = C_{14} H_6 O_4 + 2 HCl$$

dargestellt wird.

789. **Brom** und **Jod** äussern auf organische Verbindungen eine der des Chlors ähnliche Wirkung, mit dem Unterschiede jedoch, dass das Brom schon weit schwächer einwirkt, und das Jod noch weit weniger kräftig als dieses die organischen Verbindungen angreift.

Die übrigen Metalloïde äussern in den meisten Fällen keine Einwirkung auf organische Verbindungen, ausser in einer sehr hohen Temperatur, oder unter Umständen, in welchen die organischen Substanzen auch für sich schon eine Zersetzung erleiden.

Einwirkung der Salpetersäure.

790. Die Salpetersäure wirkt, ähnlich wie auf die unorganischen Stoffe, auch auf viele organische Körper oxydirend und verwandelt sich hierbei unter Abgabe von Sauerstoff in salpetrige Säure oder Stickstoffoxyd. In Folge der Aufnahme von Sauerstoff aus der Salpetersäure wird entweder dem organischen Stoffe Wasserstoff entzogen, oder es tritt der Sauerstoff in die Verbindung ein, oder es findet endlich beides gleichzeitig statt, so dass Wasserstoff der organischen Verbindung entzogen wird, und ausserdem eine gewisse Menge von Sauerstoff in die Verbindung eintritt, genau so, wie wir bei der Einwirkung des freien Sauerstoffs auf organische Verbindungen (787.) gesehen haben. Der Unterschied zwischen der Wirkung des freien Sauerstoffs und des aus der Salpetersäure frei werdenden besteht hauptsächlich darin, das letzterer kräftiger einwirkt, so dass eine tiefer eingreifende Oxydation stattfindet.

In vielen Fällen wirft sich der Sauerstoff auch auf einen Theil des Kohlenstoffs und verwandelt ihn in Oxalsäure oder gasförmig entweichende Kohlensäure. Die Zimmtsäure, $C_{18} H_8 O_4$, wird durch Kochen mit Salpetersäure in Benzoësäure, $C_{14} H_6 O_4$, und Oxalsäure verwandelt, eine Zersetzung, welche nach der Gleichung:

$$C_{18} H_8 O_4 + 8 O = C_{14} H_6 O_4 + 2 (HO . C_2 O_3)$$

stattfindet.

In anderen Fällen beobachtet man bei der Behandlung organischer Substanzen mit Salpetersäure keine Entwickelung rother Dämpfe, so dass scheinbar keine Einwirkung stattfindet; aber der organische Körper erleidet hierbei doch eine Veränderung und nimmt die Elemente der Salpetersäure, unter Abscheidung von Wasser, auf. Auf jedes Aequivalent wasserfreie Salpetersäure, NO_5, welches hierbei in die Verbindung eintritt, wird 1 Aeq. Wasser abgeschieden, so dass das Resultat der Umwandlung sich arithmetisch durch $NO_5 - HO = NO_4 - H$ darstellen lässt; die organische Verbindung verliert je 1 Aeq. Wasserstoff und nimmt 1 Aeq. Stickstoff und 4 Aeq. Sauerstoff auf. Viele Chemiker nehmen hierbei an, dass obige Gleichung nicht bloss der mathematische Ausdruck des Vorgangs sei, sondern dass in der That NO_4, 1 Aeq. Untersalpetersäure, die Stelle von 1 Aeq. Wasserstoff in der organischen Verbindung einnehme, oder dass Untersalpetersäure den Wasserstoff substituiren könne.

Die in dieser Weise erhaltenen Verbindungen führen den Namen Nitroverbindungen; die Anzahl der eingetretenen Salpetersäureatome wird durch die griechischen Zahlwörter bezeichnet. Die Nitroverbindungen besitzen meistens den Charakter der Verbindung, aus welcher sie entstanden sind; die organischen Säuren liefern Nitroverbindungen von sauren Eigenschaften, die organischen Basen solche von basischen Eigenschaften, und die Nitroverbindungen indifferenter Stoffe sind selbst wieder indifferenter Natur. Die Nitroverbindungen sind häufig gelb gefärbt und verpuffen beim Erhitzen, besonders bei Gegenwart von etwas Kali, wie eine Mischung von Salpeter mit einer organischen Substanz.

Aehnlich wie die Salpetersäure wirkt eine Mischung von Salpetersäure mit Schwefelsäure, mit dem Unterschiede jedoch, dass eine Oxydation weniger leicht stattfindet, um so leichter aber Nitroverbindungen gebildet werden. Die Anzahl der hier-

bei in Verbindung tretenden Salpetersäureäquivalente ist gewöhnlich grösser, als bei Anwendung von reiner Salpetersäure.

Wir wollen die Einwirkung der Salpetersäure an einigen Beispielen zeigen:

Das Indigblau, $C_{16}H_5NO_2$, geht bei der Behandlung mit Salpetersäure unter Aufnahme von Sauerstoff in Isatin, $C_{16}H_5NO_4$, über.

Die Benzoësäure, $C_{14}H_6O_4$, verwandelt sich bei der Behandlung mit Salpetersäure in Nitrobenzoësäure, $C_{14}\left.\begin{matrix}H_5\\NO_4\end{matrix}\right\}O_4$, nach der Gleichung:

$$C_{14}H_6O_4 + NO_5 = C_{14}H_5(NO_4)O_4 + HO.$$

Durch die Einwirkung einer Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure auf Benzoësäure erhält man dagegen Dinitrobenzoësäure, $C_{14}\left.\begin{matrix}H_4\\2\,NO_4\end{matrix}\right\}O_4$.

Einwirkung der Chromsäure.

791. Die trockne Chromsäure wirkt auf viele organische Stoffe so lebhaft oxydirend ein, dass diese sich entzünden und verbrennen. In wässeriger Lösung wirkt die Chromsäure zwar weniger kräftig, aber doch noch stark oxydirend, wobei entweder bloss Sauerstoff aufgenommen wird, oder auch Wasserstoff unter Bildung von Wasser aus der organischen Verbindung austritt; in anderen Fällen wird auch ein Theil des Kohlenstoffs zu Kohlensäure oxydirt.

Einwirkung der Schwefelsäure.

792. Die Schwefelsäure hat, je nachdem sie frei von Wasser oder mit mehr oder weniger Wasser verbunden ist, eine verschiedene Wirkung auf die organischen Substanzen. Im Allgemeinen macht sie ihre grosse Verwandtschaft zu Wasser geltend, und entzieht den organischen Substanzen Wasserstoff und Sauerstoff in dem Verhältniss, in welchem sie Wasser bilden, welches sich mit der Schwefelsäure vereinigt. Häufig verbindet sich die organische Substanz selbst mit der Schwefelsäure, in anderen Fällen aber wird aus den Elementen des organischen Körpers und der Schwefelsäure Wasser gebildet, und der Rest vereinigt sich zu einem neuen Körper, in welchem entweder schweflige Säure oder Schwefelsäure in gepaarter Verbindungsweise enthalten ist.

Wir wollen dieses Verhalten an einigen Beispielen näher kennen lehren:

Alkohol geht bei dem Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure damit eine Verbindung ein, und bildet eine gepaarte Säure: die Aetherschwefelsäure, $HO \cdot C_4H_5O \cdot 2SO_3$, deren Bildung durch die Gleichung

$$C_4H_6O_2 + 2(HO \cdot SO_3) = HO \cdot C_4H_5O \cdot 2SO_3 + 2HO$$

dargestellt wird.

Bei stärkerem Erhitzen wird diese Verbindung wieder zerstört, und es verdampft Aether, C_4H_5O, dessen Bildung sich durch Austreten von 1 Aeq. Wasser aus 1 Aeq. Alkohol leicht erklärt. Bei Anwendung von mehr Schwefelsäure und stärkerem Erhitzen bildet sich ölbildendes Gas, C_4H_4, indem eine noch grössere Menge von Wasser abgeschieden wird und mit Schwefelsäure sich vereinigt.

In anderen Fällen wird der organischen Substanz durch die Schwefelsäure, welche aber alsdann wasserfrei sein muss, nur Wasserstoff entzogen, der mit einem Theil des Sauerstoffs der Schwefelsäure sich zu Wasser vereinigt; die hierdurch gebildete schweflige Säure tritt mit dem Rest der organischen Substanz in Verbindung. Das Benzol, $C_{12}H_6$, geht bei der Behandlung mit wasserfreier Schwefelsäure in Sulfobenzid, $C_{12}H_5SO_2$, über, nach der Gleichung:

$$C_{12}H_6 + 2SO_3 = C_{12}H_5SO_2 + HO \cdot SO_3.$$

Beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure erleiden viele organische Substanzen eine noch weiter gehende Zersetzung, welche gewöhnlich von einer Schwärzung derselben begleitet ist. Als flüchtige Producte treten hierbei Wasser, Kohlenoxyd, Kohlensäure, Ameisensäure, Essigsäure, sowie ein eigenthümliches Oel, Furfurol genannt, auf, während der schwarze Rückstand sich zum Theil in Wasser löst, theils als unlösliche kohlschwarze Masse, welche aber ausser Kohlenstoff auch Wasserstoff und Sauerstoff, sowie eine gewisse Menge von Schwefel enthält, hinterbleibt.

Die verdünnte Schwefelsäure bewirkt in vielen Fällen die Zersetzung gepaarter Verbindungen, sogenannte Spaltungen, ohne dass die Schwefelsäure hierbei eine Verbindung eingeht. Die Hippursäure, $C_{18}H_9NO_6$, zerfällt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure unter Aufnahme von Wasser in Benzoësäure, $C_{14}H_6O_4$, und Glycocoll, $C_4H_5NO_4$, nach der Gleichung:

$$C_{18}H_9NO_6 + 2HO = C_{14}H_6O_4 + C_4H_5NO_4.$$

In ähnlicher Weise veranlasst die Berührung mit verdünnter Schwefelsäure in der Wärme bald eine Aufnahme der Elemente des Wassers, bald eine Abscheidung derselben, selbst wenn die Säure so verdünnt ist, dass ihre Verwandtschaft zu weiterem Wasser gleich Null gesetzt werden kann.

Das Stärkmehl, $C_{12}H_{10}O_{10}$, nimmt beim Kochen mit einer äusserst verdünnten Schwefelsäure 2 Aeq. Wasser auf und verwandelt sich in Traubenzucker, $C_{12}H_{12}O_{12}$. Die Cholalsäure, $C_{48}H_{40}O_{10}$, geht dagegen beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Dyslysin, $C_{48}H_{36}O_6$, über, wobei 4 Aeq. Wasser abgeschieden werden.

Dieselbe Wirkung wie die verdünnte Schwefelsäure zeigt auch die wässerige Chlorwasserstoffsäure. Die verdünnte Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure zersetzt gewisse Classen von stickstoffhaltigen Verbindungen, namentlich die Amide, in der Weise, dass unter Aufnahme der Elemente des Wassers Ammoniak gebildet wird, welches mit der Säure sich vereinigt, und ein stickstofffreier organischer Körper entsteht. Diese Spaltung der Amide in Ammoniak und stickstofffreie Körper zeigt folgendes Beispiel. Das Benzamid, $C_{14}H_7NO_2$, verwandelt sich beim Kochen mit Chlorwasserstoffsäure in Salmiak und Benzoësäure:

$$C_{14}H_7NO_2 + 2HO + HCl = C_{14}H_6O_4 + NH_3 . HCl.$$

Einwirkung der Phosphorsäure.

793. Die wasserfreie Phosphorsäure wirkt ähnlich wie die Schwefelsäure, insofern sie den organischen Stoffen die Elemente des Wassers entzieht, wodurch entweder sauerstofffreie organische Stoffe, oder wenigstens sauerstoffärmere entstehen. Die Phosphorsäure vereinigt sich hierbei häufig mit den organischen Stoffen zu gepaarten Verbindungen in ähnlicher Weise, wie wir dies bei der Schwefelsäure gesehen haben. Der Hauptunterschied in dem Verhalten der beiden Säuren besteht darin, das die Phosphorsäure weniger kräftig zersetzend auf die organischen Stoffe einwirkt, so dass eine Schwärzung, Entwickelung von Kohlensäure u. s. w. nicht leicht stattfindet. Aus den Amiden scheidet wasserfreie Phosphorsäure kein Ammoniak ab, sondern sie entzieht ihnen Wasser und verwandelt sie in Nitrile. Das Benzamid, $C_{14}H_7NO_2$, geht beim Erhitzen mit wasserfreier Phosphorsäure in Benzonitril, $C_{14}H_5N$,

über, indem die Elemente von 2 Aeq. Wasser an die Phosphorsäure treten. Diese Zersetzung ist durch die Gleichung:

$$C_{14}H_7NO_2 + PO_5 = C_{14}H_5N + 2HO . PO_5$$

dargestellt.

Einwirkung des Fünffach-Chlorphosphors und Phosphoroxychlorids.

794. Vermischt man das Hydrat einer organischen Säure mit Fünffach-Chlorphosphor, so findet eine lebhafte Einwirkung statt. Es entweicht hierbei Chlorwasserstoffsäure, und neben Phosphoroxychlorid entsteht meistens eine organische Chlorverbindung. Aus Phosphorchlorid und Benzoësäurehydrat ($C_{14}H_6O_4$) erhält man z. B. Chlorbenzoyl, $C_{14}H_5O_2Cl$, nach der Gleichung:

$$C_{14}H_6O_4 + PCl_5 = HCl + C_{14}H_5O_2Cl + PCl_3O_2.$$

Durch Destillation lässt sich das Phosphoroxychlorid gewöhnlich von der organischen Chlorverbindung trennen, insofern die Siedepunkte derselben hinreichend verschieden sind. In dem angegebenen Beispiel geht zuerst das Phosphoroxychlorid über, welches bei 110° C. siedet, und später destillirt das Chlorbenzoyl bei 196° C.

Die zweibasischen organischen Säuren verhalten sich in einiger Beziehung verschieden von den einbasischen Säuren. Bringt man sie mit Fünffach-Chlorphosphor zusammen und erhitzt, so erhält man neben Chlorwasserstoffsäure und Phosphoroxychlorid die wasserfreie organische Säure. Das Bernsteinsäurehydrat, $2HO . C_8H_4O_6$, giebt mit Phosphorchlorid z. B. wasserfreie Bernsteinsäure:

$$2HO . C_8H_4O_6 + PCl_5 = 2HCl + PCl_3O_2 + C_8H_4O_6.$$

Kommt indessen die wasserfreie Säure mit einer neuen Menge von Phosphorchlorid zusammen, so entsteht wieder Phosphoroxychlorid und eine organische Chlorverbindung; die zuerst entstandene wasserfreie Bernsteinsäure giebt z. B. Chlorsuccinyl, $C_8H_4O_4Cl_2$, nach der Gleichung:

$$C_8H_4O_6 + PCl_5 = PCl_3O_2 + C_8H_4O_4Cl_2.$$

Das Phosphoroxychlorid wirkt auf neutrale Salze organischer Säuren heftig ein, und verwandelt sie je nach dem Verhältniss, in welchem beide Stoffe gemischt werden, entweder in Chlorverbindungen oder wasserfreie Säuren. Beim

Zusammenkommen von Phosphoroxychlorid mit 6 Aeq. benzoësaurem Kali erhält man wasserfreie Benzoësäure, neben Chlorkalium und phosphorsaurem Kali, nach der Gleichung:

$$PCl_3O_2 + 6(KO \cdot C_{14}H_5O_3) = 6C_{14}H_5O_3 + 3KCl + 3KO \cdot PO_5.$$

Sind nur 3 Aeq. benzoësaures Kali vorhanden, so erhält man statt wasserfreier Benzoësäure Chlorbenzoyl, nach der Gleichung:

$$PCl_3O_2 + 3(KO \cdot C_{14}H_5O_3) = 3(C_{14}H_5O_2Cl) + 3KO \cdot PO_5.$$

Einwirkung der Alkalien.

795. Die fixen Alkalien bewirken in Folge ihrer grossen Neigung, sich mit Säuren zu vereinigen, häufig die Bildung von Säuren aus organischen Substanzen, welche für sich keine sauren Eigenschaften besitzen. In den wässerigen oder alkoholischen Auflösungen geschieht dies meistens unter Aufnahme der Elemente des Wassers.

Das Isatin, $C_{16}H_5NO_4$, wird durch Kochen mit Kalilauge in isatinsaures Kali verwandelt:

$$C_{16}H_6NO_4 + HO + KO = KO \cdot C_{16}H_6NO_5.$$

Enthält das Kali kein Wasser, ausser 1 Aeq. Hydratwasser, so findet beim Erhitzen mit organischen Substanzen meistens eine Entwickelung von Wasserstoff statt; der Sauerstoff des Wassers wirft sich auf die organische Substanz, und diese verwandelt sich hierdurch in eine Säure, welche sich mit Kali vereinigt.

Das Bittermandelöl, $C_{14}H_6O_2$, geht bei der Behandlung mit schmelzendem Kalihydrat in benzoësaures Kali über:

$$C_{14}H_6O_2 + HO \cdot KO = KO \cdot C_{14}H_5O_3 + 2H.$$

Häufig treten bei der Einwirkung der Alkalien in ähnlicher Weise Spaltungen ein, wie bei der Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure (792.). Die Amide werden unter Aufnahme der Elemente des Wassers in Ammoniak und eine Säure zerlegt, welche letztere mit dem Alkali in Verbindung tritt. Das Benzamid (796.) geht z. B. in Ammoniak und benzoësaures Kali über, wenn es mit Kalilauge erwärmt wird.

Einwirkung des Ammoniaks.

796. Das Ammoniak vereinigt sich mit den organischen Säuren in der nämlichen Weise, wie wir bei den Verbindungen der unorganischen Säuren mit Ammoniak (412.) beschrieben haben. In diesen Verbindungen ist die wasserfreie Säure mit 1 Aeq. Wasser und 1 Aeq. Ammoniak vereinigt, so dass zu dem Säurehydrat nur 1 Aeq. Ammoniak getreten ist.

Das Essigsäurehydrat, $HO . C_4H_3O_3$, geht beim Zusammenkommen mit Ammoniak in essigsaures Ammoniak, $NH_3 . HO . C_4H_3O_3$, oder eigentlich essigsaures Ammoniumoxyd, $NH_4O . C_4H_3O_3$, über.

Es giebt aber noch andere Verbindungen des Ammoniaks mit organischen Stoffen, welche erst durch Aufnahme der Elemente des Wassers in gewöhnliche Ammoniaksalze übergehen. Diese Verbindungen, welche im Allgemeinen Amidverbindungen genannt werden, zeigen nicht die Eigenschaften der Ammoniaksalze (422.), aber sie können sämmtlich durch Behandlung mit Schwefelsäure oder Kalihydrat in gewöhnliche Ammoniaksalze übergeführt werden.

Das Verhältniss zwischen den Säuren, dem Ammoniak und dem bei der Verbindung ausgetretenen Wasser lässt sich durch folgende Schemata darstellen:

1) 1 Aeq. Säure + 1 Aeq. Ammoniak — 2 Aeq. Wasser (neutrale Amide);
2) 1 Aeq. Säure + 1 Aeq. Ammoniak — 4 Aeq. Wasser (Nitrile);
3) 2 Aeq. Säure + 1 Aeq. Ammoniak — 2 Aeq. Wasser (Amidsäuren);
4) 2 Aeq. Säure + 1 Aeq. Ammoniak — 4 Aeq. Wasser (Imide oder secundäre Amide);
5) 3 Aeq. Säure + 1 Aeq. Ammoniak — 6 Aeq. Wasser (tertiäre Amide).

Unter den neutralen Amiden kann man ferner mehrere Unterabtheilungen anbringen, insofern dahin auch diejenigen Verbindungen gerechnet werden müssen, welche aus 2 Aeq. Säure, 2 Aeq. Ammoniak unter Austritt von 4 Aeq. Wasser, oder aus 3 Aeq. Säure + 3 Aeq. Ammoniak unter Austritt von 6 Aeq. Wasser, entstehen. Als Beispiele können wir anführen:

Zu 1) $\underbrace{HO . C_{14}H_5O_3}_{\text{Benzoësäure}} + NH_3 - 2HO = \underbrace{C_{14}H_7NO_2}_{\text{Benzamid}}$

Zu 2) $\underbrace{HO . C_{14}H_5O_3}_{\text{Benzoësäure}} + NH_3 - 4HO = \underbrace{C_{14}H_5N}_{\text{Benzonitril}}$

Zu 3) $\underbrace{2(HO . C_2O_3)}_{\text{Oxalsäure}} + NH_3 - 2HO = \underbrace{HO . C_4H_2NO_5}_{\text{Oxaminsäure}}$

Zu 4) $\underbrace{2(HO . C_4H_3O_3)}_{\text{Essigsäure}} + NH_3 - 4HO = \underbrace{C_8H_7NO_4}_{\text{Diacetamid}}$

Zu 5) $\underbrace{2(HO . C_{14}H_5O_3)}_{\text{Benzoësäure}} + \underbrace{HO . C_{12}H_5O}_{\text{Phenylsäure}} + NH_3 - 6HO =$

$$\underbrace{C_{40}H_{15}NO_4}_{\text{Phenyldibenzamid.}}$$

Die Amide, Nitrile, Aminsäuren und Imide liefern beim Erhitzen mit starken Säuren oder Alkalien, unter Aufnahme von 2, 4 oder 6 Aeq. Wasser, wieder Ammoniak und die ursprüngliche Säure, aus welcher sie entstanden sind.

797. Nachdem wir die Verbindungsverhältnisse des Ammoniaks mit den organischen Stoffen kennen gelernt haben, können wir das Verhalten des Ammoniaks näher beschreiben.

Die Amide, Nitrile, Aminsäuren, Imide entstehen entweder beim Erhitzen der Ammoniaksalze für sich (z. B. Benzonitril, Phtalimid) oder mit wasserfreier Phosphorsäure, wobei das austretende Wasser entweder dampfförmig entweicht, oder von der Phosphorsäure aufgenommen wird.

Dieselben Verbindungen entstehen ferner beim Zusammenkommen der vorher von Wasser befreiten organischen Stoffe mit trocknem Ammoniakgas. In dieser Weise giebt die wasserfreie Benzoësäure, $C_{14}H_5O_3$, mit Ammoniak Benzamid und benzoësaures Ammoniumoxyd, nach der Gleichung:

$$2C_{14}H_5O_3 + 2NH_3 = C_{14}H_7NO_2 + NH_4O . C_{14}H_5O_3.$$

Eine häufig angewendete Methode zur Darstellung von Amidverbindungen besteht darin, die Chlor-, Brom- oder Jodverbindungen der organischen Radicale mit Ammoniak zu behandeln, wobei das Chlor sich mit einem Theil des Wasserstoffs zu Chlorwasserstoffsäure, und diese mit Ammoniak zu Salmiak sich vereinigt, während die Stelle des Chlors von Amid (NH_2) eingenommen wird.

Das Chlorbenzoyl ($C_{14}H_5O_2Cl$) bildet mit Ammoniak Benzamid ($C_{14}H_5O_2 . NH_2$) und Salmiak, nach der Gleichung:

$$C_{14}H_5O_2Cl + 2NH_3 = C_{14}H_7NO_2 + NH_3 . HCl.$$

Einwirkung der Oxyde der schweren Metalle.

798. Die Oxyde der schweren Metalle wirken auf viele organische Verbindungen oxydirend, indem sie ihren ganzen Sauerstoffgehalt, oder nur einen Theil desselben, an den organischen Körper abgeben, wodurch letzterer entweder in ein höheres Oxyd desselben Radicals übergeht, oder unter Entwickelung von Kohlensäure in andere Verbindungen übergeführt wird. Besonders leicht oxydirend wirken die Hyperoxyde (z. B. Bleihyperoxyd, Manganhyperoxyd) oder die Oxyde der edlen Metalle, z. B. Silberoxyd. Beim Zusammenreiben mit trocknem Bleihyperoxyd fangen manche Körper, z. B. Weinsäure, Feuer, und verbrennen vollständig, wie beim Glühen an der Luft. Die Einwirkung der Hyperoxyde wird durch die Gegenwart verdünnter Säuren, z. B. Schwefelsäure, noch begünstigt, indem diese Säuren sich mit dem niedrigeren basischen Oxyd zu Salzen vereinigen. Der Alkohol, $C_4H_6O_2$, geht z. B. beim Zusammenkommen mit Manganhyperoxyd und verdünnter Schwefelsäure in Aldehyd, $C_4H_4O_2$, und Essigsäure, $C_4H_4O_4$, über.

Auch das Kupferoxyd wirkt, besonders in Gegenwart von Alkali, oxydirend auf organische Substanzen, und geht selbst in Kupferoxydul oder metallisches Kupfer über. Eine Traubenzuckerlösung, welche man mit Kupfervitriol und Kalilauge versetzt hat, scheidet beim Stehen Kupferoxydul, Cu_2O, ab (566.).

Schwefel, Chlor, Brom und Jod enthaltende organische Stoffe tauschen häufig beim Zusammenbringen mit Metalloxyden, namentlich Silberoxyd, diese Elemente gegen Sauerstoff aus. Das Schwefelallyl, C_6H_5S, giebt mit Silberoxyd Allyloxyd, $C_6H_5S + AgO = C_6H_5O + AgS$; das Jodteträthylammonium, $C_{16}H_{20}NJ$, wird durch Silberoxyd in Jodteträthylammoniumoxyd, $C_{16}H_{20}NO$, verwandelt:

$$C_{16}H_{20}NJ + AgO = C_{16}H_{20}NO + AgJ.$$

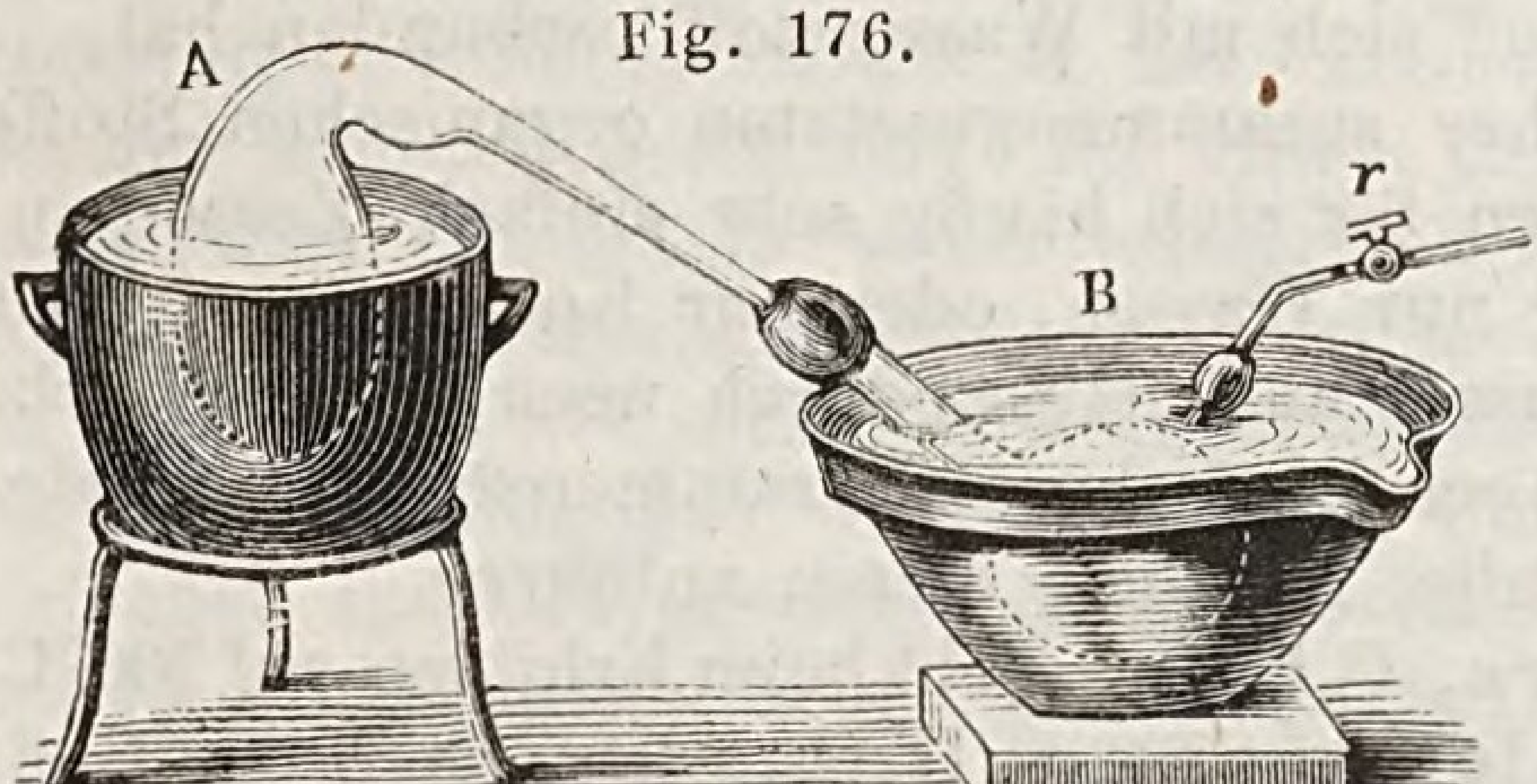
Zersetzung durch Einwirkung der Hitze.

799. Man kann annehmen, dass alle einfachen Stoffe in einer hinreichend hohen Temperatur den gasförmigen Zustand annehmen, obwohl es noch nicht für alle nachgewiesen ist (4.); es folgt hieraus, dass auch alle Verbindungen in Gasform über-

geführt werden können, aber in den meisten Fällen wird hierbei eine Zersetzung eintreten. Unter den organischen Stoffen giebt es indessen, ähnlich wie unter den unorganischen Körpern, viele, welche unzersetzt in Dampfform übergehen können, und welche sich daher destilliren lassen. Leitet man diese Körper aber in Dampfform durch eine zum Weissglühen erhitzte Röhre, so erleiden sie eine Zersetzung, in welcher rein unorganische Producte, z. B. Wasser, Kohlenoxyd, Kohlensäure, Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff u. s. w., auftreten. Die Temperatur, in welcher die Zersetzung eintritt, ist für verschiedene Verbindungen nicht dieselbe. Bei manchen organischen Körpern liegt die Zersetzungstemperatur dem Siedepunkt sehr nahe, und in diesem Falle destilliren sie nur theilweise unzersetzt. Man kann die Destillation erleichtern, wenn man dieselbe im luftleeren Raum vornimmt, weil dadurch der Siedepunkt erniedrigt wird, oder wenn man die Substanz in einem Gasstrom erhitzt, welcher auf sie keine chemische Einwirkung äussert (65). Bringt man Indigblau auf ein Uhrglas, deckt dieses mit einem zweiten Uhrglas zu und erhitzt das untere, so sublimirt das Indigblau in prächtig purpurfarbenen Blättchen, aber ein Theil davon wird stets zersetzt. Wirft man dagegen auf eine mässig erhitzte Silberplatte feinzertheiltes Indigblau, so verdampft es an der Luft, ohne eine Spur von Kohle zu hinterlassen.

Um daher organische Substanzen, welche leicht in der Hitze Zersetzung erleiden, zu destilliren, bringt man sie in eine Retorte *A* (Fig. 176), welche mit einer tubulirten Vorlage *B* in Verbindung steht und mit Siegellack luftdicht daran befestigt ist. In dem Tubulus wird eine mit einem Hahn versehene Bleiröhre luftdicht befestigt, welche mit der Luftpumpe in Verbindung steht.

Fig. 176.



Man erhitzt die Retorte *A* im Wasser- oder Oelbad, erkältet die Vorlage *B* durch Umgeben mit Eis oder kaltem Wasser, und pumpt sie leer, worauf man sie durch Umdrehen des Hahns *r* von der Verbindung mit der Luftpumpe abschliessen kann.

Durch Vermischen der organischen Substanzen mit Sand, Kiesel, Ziegelmehl u. s. w. wird die Destillation derselben dagegen erschwert und sie erleiden weit leichter eine Zersetzung. Es rührt dies daher, dass diese Beimengungen sich stärker erhitzen lassen und auf den mit ihnen in Berührung kommenden Dampf des unzersetzten Körpers zersetzend einwirken, ähnlich, wie wenn man den Dampf durch eine glühende Röhre leitet.

Die unzersetzt nicht flüchtigen organischen Körper erleiden hierbei meistens eine derartige Verwandlung, dass der Sauerstoff derselben mit einem Theile des Kohlenstoffs und Wasserstoffs zu Kohlenoxyd, Kohlensäure und Wasser, der Stickstoff mit Wasserstoff zu Ammoniak sich verbindet, wobei Kohle zurückbleibt, die nur sehr wenig Wasserstoff und Sauerstoff, dagegen bei stickstoffhaltigen Stoffen viel Stickstoff zurückhält.

Lässt man die Temperatur hierbei allmälig sich erhöhen, so treten anfangs sauerstoffreiche Stoffe, z. B. Essigsäure, $C_4 H_4 O_4$, Holzgeist, $C_2 H_4 O_2$, auf, später erscheinen sauerstoffärmere, z. B. Phenylsäure, $C_{12} H_6 O_2$, oder Kohlenwasserstoffe, z. B. Sumpfgas, $C_2 H_4$, und ölbildendes Gas, $C_4 H_4$. Ausserdem bilden sich flüchtige Oele von üblem Geruch, die sogenannten Brandöle, oder zähe, dunkle Stoffe, Brandharze genannt; bei Gegenwart von Stickstoff sind den Producten stets organische Basen, z. B. Anilin, $C_{12} H_7 N$, beigemengt. Je langsamer die Temperatur bei der trocknen Destillation sich erhöht hat, um so mehr Kohle bleibt zurück, weil um so mehr Sauerstoff sich mit Wasserstoff verbunden hat.

800. Die einfacher zusammengesetzten organischen Stoffe erleiden beim Erhitzen für sich häufig sehr einfache Zersetzungen, wobei entweder nur Wasser, oder nur Kohlensäure, oder Kohlensäure und Wasser austritt, wodurch neue, meist flüchtige Producte von noch einfacherer Zusammensetzung entstehen. Wir wollen einige Beispiele hierzu anführen.

Die Aepfelsäure, $C_8 H_6 O_{10}$, geht beim Erhitzen auf 200° C. in Wasser und Maleïnsäure, $C_8 H_4 O_8$, über, nach der Gleichung:

$$C_8 H_6 O_{10} = C_8 H_4 O_8 + 2 HO.$$

Die Gallussäure, $C_{14} H_6 O_{10}$, zerfällt bei 210° C. in Kohlensäure und Pyrogallussäure, $C_{12} H_6 O_6$:

$$C_{14} H_6 O_{10} = C_{12} H_6 O_6 + 2 CO_2.$$

Die Weinsäure, $C_8 H_6 O_{12}$, liefert bei der Destillation

neben Wasser und Kohlensäure auch Brenzweinsäure, $C_{10}H_8O_8$, nach der Gleichung:

$$2(C_8H_6O_{12}) = 6CO_2 + 4HO + C_{10}H_8O_8.$$

Viele im freien Zustande flüchtige Säuren erleiden ähnliche Zersetzungen, wenn man sie an Basen bindet. Es sind hauptsächlich hierbei zwei Fälle zu unterscheiden:

1. Erhitzt man die Alkalisalze oder Erdalkalisalze solcher Säuren zum Glühen, so bleibt kohlensaures Salz zurück und die übrigen Elemente entweichen in Gestalt einer flüchtigen Verbindung. Der essigsaure Kalk, $CaO \cdot C_4H_3O_3$, entwickelt beim Glühen Aceton, $C_6H_6O_2$, und es bleibt kohlensaurer Kalk:

$$2(CaO \cdot C_4H_3O_3) = 2(CaO \cdot CO_2) + C_6H_6O_2.$$

2. Erhitzt man die Säure dagegen mit überschüssigem Kalkhydrat, so wird meistens aller Sauerstoff der Säure in Kohlensäure übergeführt und es entweicht ein Kohlenwasserstoff.

Die Benzoësäure, $HO \cdot C_{14}H_5O_3$, liefert, mit Kalkhydrat destillirt, Benzol, $C_{12}H_6$, nach der Gleichung:

$$C_{14}H_6O_4 + 2CaO = C_{12}H_6 + 2(CaO \cdot CO_2).$$

Freiwillige Zersetzung der organischen Körper.

801. Wir haben schon unter den unorganischen Verbindungen einige kennen gelernt, deren Elemente mit so geringer Kraft zusammengehalten sind, dass sie bei den schwächsten Einwirkungen schon eine Zersetzung erleiden. Der Jodstickstoff und Chlorstickstoff (S. 241.) z. B. zersetzen sich schon bei der leisesten Berührung mit einem fremden Körper. Das Cyan (225.) erleidet in seiner wässerigen Lösung nach kurzer Zeit eine Veränderung, wobei verschiedene Producte entstehen. In ähnlicher Weise zerfallen die sehr zusammengesetzten organischen Verbindungen unter gewissen Umständen in andere, einfacher zusammengesetzte Stoffe, welche unter den obwaltenden Verhältnissen keiner weiteren Veränderung mehr fähig sind, unter anderen Bedingungen aber wieder eine Zersetzung zu erleiden vermögen. Man nennt diese freiwillig eintretende Zersetzung der organischen Stoffe Fäulniss, und die Substanzen selbst erhalten die Bezeichnung fäulnissfähige Stoffe. Zum Eintreten der Fäulniss sind gewisse Bedingungen nothwendig, bei deren Ausschluss sie nicht erfolgt. Die Fäulniss tritt nur bei einer gewissen Temperatur ein, welche

über 0° und unter 100° C. liegt, am besten bei 20° bis 30° C.; Frostkälte und Siedehitze heben sie auf; sie erfolgt nur bei Gegenwart von Wasser, und es ist eine, wenn auch vorübergehende Berührung mit der Luft nothwendig. Hat die Fäulniss einmal begonnen, so kann der Zutritt der Luft abgehalten werden, ohne dass dadurch der Process der Fäulniss aufhört.

Die Conservirung der Speisen nach der Appert'schen Methode, nach welcher die in hermetisch verschlossenen Blechbüchsen aufbewahrten Speisen auf die Temperatur des siedenden Wassers erhitzt werden, beruht auf den oben angeführten Grundsätzen. So lange keine Luft zutreten kann, halten sich die Speisen unverändert, von dem Momente der Berührung mit Luft tritt die Fäulniss ein, welche aber durch Erhitzen zum Kochen wieder aufgehoben wird.

Zu den fäulnissfähigen Stoffen gehören besonders die stickstoff- und schwefelhaltigen Bestandtheile der Thiere und der Pflanzen, welche man unter dem Namen albuminartige Körper begreift, z. B. Albumin, Caseïn, die Substanzen der Muskeln und Membranen, Schleim u. s. w.

Die bei der Fäulniss entstehenden Producte sind nicht verschieden von den durch Einwirkung starker Säuren oder Alkalien aus denselben Körpern darstellbaren Stoffen.

Die Verbindungen dieser Stoffe mit arseniger Säure, Einfach-Chlorquecksilber und anderen Metallsalzen, sowie mit Gerbstoff, sind der Fäulniss nicht fähig, und aus diesem Grunde wird die Fäulniss durch Zusatz solcher Stoffe verhindert.

802. Kommt ein im Zustande der Fäulniss befindlicher Körper mit einem anderen für sich der Fäulniss nicht fähigen organischen Stoff in Berührung, so erleidet letzterer häufig auch eine Zersetzung. Es findet hierbei gewissermaassen eine Uebertragung des Zustandes der Umsetzung von dem einen Körper, dessen Moleküle in Bewegung begriffen sind, auf den anderen statt. Die hierdurch in dem zweiten Körper bewirkte Zersetzung nennt man Gährung, und der in Fäulniss begriffene Stoff, welcher die Gährung veranlasst, erhält in Bezug darauf den Namen Ferment. Das Ferment selbst nimmt an dem Zerfallen des gährenden Stoffes keinen Antheil, insofern seine Elemente nicht in die Producte der Gährung eintreten. Ein und derselbe organische Stoff erleidet, je nach der Natur des Fermentes und den Verhältnissen, sehr verschiedenartige Zersetzungen, und liefert daher mannigfaltige Gäh-

rungsproducte. Der Rohrzucker, $C_{12} H_{11} O_{11}$, verwandelt sich z. B. in Berührung mit verschiedenen Fermenten entweder in Traubenzucker, $C_{12} H_{12} O_{12}$, oder in Milchsäure, $C_6 H_6 O_6$; Gummi, $C_{12}H_{10}O_{10}$; Mannit, $C_{12} H_{14} O_{12}$; Alkohol, $C_4 H_6 O_2$, und Kohlensäure, oder in Buttersäure, $C_8 H_8 O_4$, Kohlensäure und Wasserstoff.

Zu einer bestimmten Umsetzung bedarf im Allgemeinen jeder Körper eines eigenthümlichen Fermentes in einem bestimmten Zustande der Zersetzung.

Der frische Labmagen verursacht die Umwandlung des Milchzuckers in Milchsäure; nach längerer Zeit verwandelt der Labmagen dagegen den Milchzucker in Alkohol und Kohlensäure. Das Amygdalin der bitteren Mandeln erleidet in Berührung mit einem in den süssen und bitteren Mandeln enthaltenen Stoff, der Synaptase, eine Zersetzung in Bittermandelöl, Cyanwasserstoffsäure und Zucker. Man kennt kein anderes Ferment, welches dieselbe Zersetzung bewirkt. Dieselbe Synaptase verursacht nach längerem Faulen in Zuckerwasser die Alkoholgährung, und nach noch längerer Zeit ist sie in Milchsäureferment verwandelt.

Ausser dem Zustande des Fermentes hat indessen auch die Temperatur einen bedeutenden Einfluss auf die bei der Gährung entstehenden Producte. Der Zucker, welcher in Berührung mit Ferment bei 10° bis 20° C. die Alkoholgährung erleidet, verwandelt sich bei 35° C. in Milchsäure und Gummi.

803. Befindet sich ein im Zustande der Gährung begriffener Körper in Berührung mit Sauerstoff, so nimmt der Sauerstoff an der Zersetzung Antheil, und der Körper erleidet eine bei niedriger Temperatur stattfindende Oxydation, welche man in diesem Falle Verwesung nennt. Der Alkohol, $C_4 H_6 O_2$, geht z. B. unter diesen Umständen in Essigsäure, $C_4 H_4 O_4$, über (819.). Die zum Eintreten der Verwesung nothwendigen Bedingungen sind: 1) ein Ferment, 2) Gegenwart von Sauerstoff, und 3) eine gewisse Temperatur. Alle Umstände, welche die Fäulniss aufheben, vernichten auch die Verwesung.

Isomere Körper.

804. Es giebt viele organische Verbindungen, welche dieselbe procentische Zusammensetzung besitzen, in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften aber bedeutend von einander verschieden sind. Solche Stoffe nennt man im Allgemeinen isomere Körper (von ἰσομερής, aus gleichen Theilen zusammengesetzt). Es giebt z. B. verschiedene ätherische Oele, welche die Formel $C_{20}H_{16}$ besitzen, wie Terpentinöl, Citronenöl, Bergamottöl u. s. w.; dieselben unterscheiden sich nicht nur durch verschiedene physikalische, sondern auch durch chemische Eigenschaften. Zuckersäure und Schleimsäure sind zwei Säuren von der Formel $2HO . C_{12}H_8O_{14}$. Man weiss die Ursache der Verschiedenheit dieser Verbindungen nicht näher, und die Chemiker nehmen an, dass die kleinsten Theile, aus welchen dieselben zusammengesetzt sind, in verschiedener Weise in ihnen geordnet seien. Bei einer anderen Classe von isomeren Körpern kennt man dagegen die Ursache der Verschiedenheit derselben. Es sind nämlich Verbindungen, welche durch Zusammentreten verschiedener Substanzen in der Weise, dass die Summe der Aequivalente in allen dieselbe ist, entstanden sind; solche Körper nennt man metamere Körper. Das ameisensaure Aethyloxyd und das essigsaure Methyloxyd besitzen dieselbe chemische Formel: $C_6H_6O_4$; aber ersteres besteht aus: $C_2HO_3 + C_4H_5O = C_6H_6O_4$, letzteres aus: $C_4H_3O_3 + C_2H_3O = C_6H_6O_4$. Glycocoll und salpetrigsaures Aethyloxyd haben beide die Formel $C_4H_5NO_4$: letzteres ist eine Verbindung von salpetriger Säure mit Aethyloxyd, $C_4H_5O . NO_3$; ersteres enthält den Stickstoff in Form einer Ammoniakverbindung.

Es giebt endlich noch eine Classe von isomeren Körpern, welche zwar dieselbe procentische Zusammensetzung, aber doch verschiedene Formeln besitzen, wobei nämlich die eine Formel ein Vielfaches von der anderen ist. Solche Körper nennt man polymer. Die Formel des Aldehyds ist $C_4H_4O_2$, die des Essigäthers $C_8H_8O_4$; Aldehyd und Essigäther sind also polymere Körper.

Es giebt ferner eine grosse Anzahl von Kohlenwasserstoffen, welche in 100 Thln. gleichviel Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten, aber ein verschiedenes Aequivalent besitzen; solche polymere Kohlenwasserstoffe sind z. B.:

Oelbildendes Gas . . .	$C_4 H_4$,
Propylen	$C_6 H_6$,
Butylen	$C_8 H_8$,
Valeren (Amylen) . . .	$C_{10} H_{10}$,
Ceten	$C_{32} H_{32}$,
u. s. w.	

Es ist wahrscheinlich, dass viele im engeren Sinne isomere Körper, vielleicht alle, wenn man ihre Zusammensetzungsweise genauer kennen lernt, als polymer oder metamer erkannt werden.

Homologe Reihen.

805. Wir haben früher gesehen, dass entsprechend zusammengesetzte unorganische Verbindungen in ihrem Verhalten grosse Aehnlichkeit zeigen. Die Schwefelsäure, SO_3, hat in ihren chemischen Eigenschaften die grösste Aehnlichkeit mit der Selensäure, SeO_3, die schweflige Säure, SO_2, mit der selenigen Säure, SeO_2. In derselben Weise zeigen auch die Verbindungen vieler zusammengesetzten Radicale grosse Uebereinstimmung in den chemischen Eigenschaften. Es ist dies besonders bei solchen Radicalen der Fall, deren Formeln um CH oder n (CH) verschieden sind, und daher kommt es, dass im Allgemeinen alle Verbindungen derselben Natur, deren Formeln um CH oder Vielfache davon differiren, grosse Aehnlichkeit in ihrem Verhalten besitzen. Solche Körper nennt man homologe Körper.

Man hat daher alle Verbindungen derselben Natur (Säuren, Basen, indifferente Körper) in Reihen zusammengestellt, in welchen die Formel jedes folgenden Gliedes von der des vorhergehenden um CH oder C_2H_2 verschieden ist. Die verschiedenen Glieder dieser homologen Reihen besitzen eine gewisse Uebereinstimmung in ihren Eigenschaften, welche übrigens um so kleiner ist, je weiter zwei Glieder von einander abstehen, oder je grösser die Differenz in ihrer chemischen Formel ist.

Eine der am vollständigsten bekannten homologen Reihen ist die durch die allgemeine Formel $C_{2n}H_{2n}O_4$ dargestellte

Säurenreihe; worin n jede ganze Zahl 1, 2, 3 ... bedeuten kann.

Wir wollen hier nur einige Glieder dieser Reihe anführen:

Ameisensäure	$C_2\,H_2\,O_4$,
Essigsäure	$C_4\,H_4\,O_4$,
Propionsäure	$C_6\,H_6\,O_4$,
Buttersäure	$C_8\,H_8\,O_4$,
........................	
Margarinsäure	$C_{32}\,H_{32}\,O_4$,
Stearinsäure	$C_{36}\,H_{36}\,O_4$,
........................	
Cerotinsäure	$C_{54}\,H_{54}\,O_4$,
Melissinsäure	$C_{60}\,H_{60}\,O_4$.

Die Eigenschaften der Ameisensäure, Essigsäure und Propionsäure sind einander sehr ähnlich, aber sie weichen von denen der höheren Glieder der Reihe etwas ab, obwohl auch hier noch viele Beziehungen sich unverändert erhalten haben. Stearinsäure und Margarinsäure, zwei nahestehende Glieder, sind sich wieder sehr ähnlich, und ebenso Cerotinsäure und Melissinsäure.

Regelmässigkeiten des Siedepunktes homologer Körper.

806. Man hat die sehr wichtige Beobachtung gemacht, dass der Siedepunkt homologer Körper häufig um $19 \times n^0$ steigt, wenn die chemische Formel um $C_{2n}\,H_{2n}$ zunimmt, oder mit anderen Worten: für je C_2H_2, welches eine solche Verbindung mehr enthält als eine andere, liegt der Siedepunkt um 19^0C. höher. Die Ameisensäure siedet bei 100^0C., die Essigsäure bei 119^0C., die Propionsäure bei 138^0C., die Buttersäure bei 157^0C. u. s. w.

Es gilt dieses, wie erwähnt, nur für homologe Körper, solche also, welche von derselben Natur sind. Essigsäure, $C_4\,H_4\,O_4$, und essigsaures Methyloxyd, $C_6\,H_6\,O_4$, sind auch um $C_2\,H_2$ in ihren Formeln verschieden, aber erstere siedet bei 119^0C., und letzteres bei 55^0C., also um 63^0C. niedriger als erstere. Das essigsaure Aethyloxyd, $C_8\,H_8\,O_4$, siedet dagegen bei 74^0C., also um 19^0C. höher als das ihm homologe essigsaure Methyloxyd.

Atom oder Molekül der organischen Verbindungen.

807. Die chemische Formel der unorganischen Verbindungen drückt ihre Zusammensetzung, sowie bei Säuren oder Basen meistens das Aequivalent derselben, also diejenige Gewichtsmenge aus, welche sich mit 1 Aeq. Kali (KO) entweder vereinigt oder diese in den neutralen Salzen zu vertreten vermag. Man nimmt dabei gewöhnlich keine Rücksicht auf das Molekül (die kleinste für sich existirende Menge eines Körpers) oder Atom (die kleinste in den Verbindungen enthaltene untheilbare Menge) ausser in den Fällen, in welchen das Aequivalent nicht in ganzen Zahlen ausgedrückt werden kann. Wenn wir z. B. die Formel der Schwefelsäure SO_3 schreiben, so drückt diese Formel wohl 1 Aeq. Schwefelsäure aus, es ist aber fraglich, ob das Atom der Schwefelsäure nicht vielmehr $2SO_3$ oder S_2O_6 ist, und mithin 2 Aeq. Säure begreift. Bei der Phosphorsäure, PO_5, dagegen, welche sich mit 3 Aeq. Kali vereinigt, drückt die Formel das Atom, dagegen 3 Aeq. Säure aus, und 1 Aequivalent Phosphorsäure müsste durch die Formel $P^{1}/_{3}\,O^{5}/_{3}$ bezeichnet werden. Ebenso stellt die Formel Fe_2O_3 3 Aeq. Eisenoxyd dar, und 1 Aeq. Eisenoxyd müsste $Fe^{2}/_{3}\,O$ geschrieben werden. Zur Vermeidung von Bruchzahlen wählt man allgemein in diesen Beispielen die Formel, welche mehrere Aequivalente Säure oder Base darstellen.

Bei den organischen Verbindungen legt man dagegen auf eine richtige Bezeichnung des Moleküls einen grösseren Werth, theils weil viele Verbindungen sonst durch dieselbe Formel dargestellt würden, besonders aber weil man im Stande ist, das Molekül der Verbindungen mit grösserer Sicherheit zu bestimmen. Die Verbindungen, welche in einem Molekül 1 Aeq. Säure oder Basis enthalten (einatomige Verbindungen), sind von den zweiatomigen oder dreiatomigen Verbindungen (welche nämlich in einem Molekül 2 oder 3 Aequivalente enthalten) in manchen Eigenschaften wesentlich verschieden. So sind die einatomigen (einbasischen) Säuren in der Regel ohne Zersetzung flüchtig; die zweiatomigen (zweibasischen) Säuren verlieren beim Erhitzen Wasser und verwandeln sich in wasserfreie Säuren, die dreiatomigen (dreibasischen) Säuren zersetzen sich beim Erhitzen unter Verflüchtigung von einfacheren Säuren (Brenzsäuren).

808. Wir werden die organischen Verbindungen in vier Hauptabtheilungen getrennt beschreiben, und zwar:

I. Die organischen Säuren.
II. Die Alkohole und deren Verwandlungsproducte.
III. Die organischen Basen.
IV. Die indifferenten organischen Verbindungen.

In jeder dieser Hauptabtheilungen werden wir wieder verschiedene Gruppen unterscheiden, woraus wir die charakteristischsten Glieder näher beschreiben werden.

I. Organische Säuren.

809. Wir werden zuerst die organischen Säuren beschreiben und im Zusammenhang damit die in nächster Beziehung zu ihnen stehenden Verbindungen. Hinsichtlich der Radicale dieser Verbindungen folgen die Chemiker hauptsächlich zwei abweichenden Ansichten. Sie nehmen entweder, wie wir dies bei den unorganischen Säuren thaten, die ganze Menge des in der wasserfreien Säure enthaltenen Sauerstoffs ausserhalb des Radicals an, oder sie betrachten einen Theil des Sauerstoffs der Säure als einen Bestandtheil des Radicals, das mit einem anderen Theile des Sauerstoffs verbunden die wasserfreie Säure bildet.

Wir wollen diese verschiedenen Betrachtungsweisen, welche zuerst an der Benzoësäure angewendet, später auch für die übrigen Säuren entwickelt wurden, an dieser Säure näher zeigen.

Die wasserfreie Benzoësäure besitzt die empirische Formel $C_{14} H_5 O_3$. Man kann in derselben entweder ein Radical $C_{14} H_5 O_2$ oder auch $C_{14} H_5$ annehmen. Ersterer Annahme zufolge enthält die Benzoësäure 1 Aeq. Sauerstoff ausserhalb des Radicals, nach letzterer dagegen 3 Aeq. Sauerstoff.

Beide Theorien erklären die Verwandlungen der Benzoësäure fast gleich gut, und man kennt keine Thatsachen, welche sich nicht durch die eine und die andere Theorie erklären liessen. Wir wollen in dem Folgenden die theoretische Con-

stitution der einfachen Verbindungen des Radicals der Benzoësäure, welches Benzoyl genannt wird, wie sie nach beiden Theorien dargestellt werden müssen, neben einander stellen.

$$Bz = C_{14}H_5O_2 \quad Bz' = C_{14}H_5.$$

Wasserfr. Benzoësäure	BzO	$Bz'O_3$	Benzoylsäure.
Benzoësäurehydrat .	$BzO + HO$	$Bz'O_3 + HO$	Benzoylsäurehydrat.
Benzoylwasserstoff .	BzH	$Bz'O + HO$	Benzoyloxydhydrat.
Chlorbenzoyl	$BzCl$	$Bz'O_2Cl$	Benzoyloxychlorid.
Brombenzoyl	$BzBr$	$Bz'O_2Br$	Benzoyloxybromid.
Jodbenzoyl	BzJ	$Bz'O_2J$	Benzoyloxyjodid.
Cyanbenzoyl	$BzCy$	$Bz'O_2Cy$	Benzoyloxycyanid.
Schwefelbenzoyl . .	BzS	$Bz'O_2S$	Benzoyloxysulfid.
Amidbenzoyl	$Bz . NH_2$	$Bz'O_2NH_2$	Benzoyloxydamid.

Die organischen Säuren zeigen in vieler Beziehung Aehnlichkeit mit den unorganischen Säuren. Sie neutralisiren zum Theil selbst die stärksten Basen vollkommen, und zeigen mit anderen Salzen die früher beschriebene doppelte Zersetzung. Durch stärkere Säuren werden sie aus ihren Salzen abgeschieden und nehmen dabei Hydratwasser auf. Einige verlieren durch Erhitzen das Hydratwasser und verwandeln sich in wasserfreie Säuren (Anhydride). Andere erhält man durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf trockne Alkalisalze wasserfrei. Die wasserfreien organischen Säuren reagiren nicht sauer; bei längerer Berührung mit Wasser, besonders in höherer Temperatur, nehmen sie das Wasser wieder auf und reagiren hierauf sauer.

Man unterscheidet einbasische, zweibasische und dreibasische Säuren. Erstere bilden mit 1 Aeq. Basis neutrale Salze; die beiden anderen bedürfen zur Sättigung der untheilbaren Masse, welche wir Molekül nennen, 2 und 3 Aeq. Basis. Die zweibasischen Säuren bilden zwei Reihen von Salzen, nämlich neutrale und zweifachsaure Salze; die dreibasischen Säuren bilden drei Salzreihen, neutrale und zwei saure Salze.

Salze von einbasischen Säuren:

1 Molekül Säure + 1 Aeq. Metalloxyd.

Salze von zweibasischen Säuren:

1 Molekül Säure + 2 Aeq. Metalloxyd.
1 Molekül Säure + 1 Aeq. Metalloxyd + 1 Aeq. Wasser.

Salze von dreibasischen Säuren:

1 Molekül Säure + 3 Aeq. Metalloxyd,
1 Molekül Säure + 2 Aeq. Metalloxyd + 1 Aeq. Wasser,
1 Molekül Säure + 1 Aeq. Metalloxyd + 2 Aeq. Wasser.

Säuren des Cyans *).

Cyansäure: $HO . C_2NO = HO . CyO$.

810. Diese einbasische Säure bildet sich stets, wenn alkalische Cyanmetalle an der Luft oder mit einem leicht reducirbaren Metalloxyd geglüht werden, wobei das Cyan und das Alkalimetall Sauerstoff aufnehmen und sich zu cyansaurem Alkali verbinden.

Zur Darstellung des Cyansäurehydrats erhitzt man getrocknete Cyanursäure (812.) in einer mit gut abgekühlter Vorlage versehenen Retorte; die Cyanursäure verwandelt sich beim Erhitzen in Cyansäure, welche überdestillirt. In der Vorlage sammelt sich eine wasserhelle Flüssigkeit von durchdringend saurem und stechendem Geruch, welche, auf die Haut gebracht, sogleich schmerzhafte Brandblasen erzeugt. Die Säure bleibt nicht lange flüssig, sondern verwandelt sich nach kurzer Zeit in eine weisse porcellanartige Masse, welche nicht mehr die Eigenschaften einer Säure besitzt. Beim Erhitzen in einer Retorte verwandelt sich dieser, Cyamelid genannte, feste Körper wieder in Cyansäure, welche überdestillirt und in einer Vorlage aufgefangen werden kann.

Die Cyansäure zerfällt, wenn sie mit Wasser in Berührung kommt, in wenigen Secunden, unter Aufnahme der Elemente des Wassers, in zweifach-kohlensaures Ammoniak, nach der Gleichung:

$$HO . C_2NO + 4HO = NH_3 . 2HO . 2CO_2.$$

811. *Cyansaure Salze.* Allgemeine Formel: $MO . C_2NO$. Die cyansauren Salze der Alkalien und Erdalkalien sind in Wasser leicht löslich, die der schweren Metalloxyde sind dagegen wenig löslich. Versetzt man sie mit einer stärkeren Säure, z. B. Chlorwasserstoffsäure, so wird die Cyansäure abgeschieden, zerfällt aber sogleich in Kohlensäure und Ammoniak. Es entsteht daher ein Aufbrausen, wie bei einem kohlensauren Salz, nur zeigt das entweichende Gas den stechenden Geruch

*) Die übrigen Verbindungen des Cyans, welche man auch zu den organischen Körpern rechnen kann, sind schon früher beschrieben worden.

der Cyansäure; in der Flüssigkeit ist hierauf ein Ammoniaksalz enthalten. Auch beim blossen Kochen der wässerigen Lösung der cyansauren Salze erleiden sie dieselbe Zersetzung. Bei Ausschluss von Wasser lassen sich die cyansauren Alkalien zum Glühen erhitzen, ohne eine Zersetzung zu erleiden; sie schmelzen hierbei noch unter der Glühhitze.

Das cyansaure Kali erhält man durch Schmelzen von Cyankalium mit Mennige oder Bleioxyd.

Ein sehr merkwürdiges Verhalten zeigt das cyansaure Ammoniak; hat man dasselbe durch Zusammenbringen der Säure mit trocknem Ammoniakgas, oder durch doppelte Zersetzung von cyansaurem Kali mit schwefelsaurem Ammoniak in wässeriger Lösung bereitet, so verwandelt es sich nach kurzer Zeit beim Erwärmen der Lösung in Harnstoff, $C_2 H_4 N_2 O_2$, ein Körper, der dieselbe Zusammensetzung wie das cyansaure Ammoniumoxyd, aber ganz andere Eigenschaften (904.) hat.

Cyanursäure: $3 HO . C_6 N_3 O_3$.

812. Die dreibasische Cyanursäure, welche dieselbe procentische Zusammensetzung wie die Cyansäure besitzt, lässt sich als eine Verbindung von 3 Aeq. Cyan mit 3 Aeq. Sauerstoff betrachten. Die Cyanursäure bildet sich unter verschiedenen Umständen; sie entsteht aus der Cyansäure, wenn diese aus der wässerigen Lösung ihrer Alkalisalze durch schwache Säuren, z. B. Essigsäure, abgeschieden wird, beim Erhitzen von Harnstoff u. s. w.

Man stellt sie gewöhnlich aus dem Harnstoff dar, indem man denselben in einer Retorte vorsichtig über seinen Schmelzpunkt erhitzt, so lange er Ammoniak entwickelt und bis er in eine weisse, trockne Masse verwandelt ist. Der Rückstand wird in kochender verdünnter Kalilauge gelöst und durch Zusatz von Chlorwasserstoffsäure die Cyanursäure abgeschieden.

Es zerlegen sich hierbei 3 Aeq. Harnstoff nach der Gleichung:

$$3 C_2 H_4 N_2 O_2 = C_6 H_3 N_3 O_6 + 3 NH_3.$$

Die Cyanursäure scheidet sich beim Erkalten ihrer wässerigen Lösung in schief rhombischen Säulen ab; sie ist farblos und von schwach saurem Geschmack. Die Krystalle verwittern an trockner Luft und verlieren dabei 21,7 Proc. Wasser. In kaltem Wasser ist sie sehr schwer löslich, und sie bedarf 24 Thle. kochendes Wasser zur Lösung.

Erhitzt man das trockne Cyanursäurehydrat, so verwandelt es sich in Cyansäurehydrat, welches überdestillirt.

813. *Cyanursaure Salze.* Das Cyanursäurehydrat enthält 3 Aeq. Wasser, welche ganz oder zum Theil durch Metalloxyde ersetzt werden können. Man erhält hierdurch, ähnlich wie bei der Phosphorsäure (280.), drei Reihen von Salzen, nämlich:

$MO . 2HO . C_6N_3O_3$, oder:
$2MO . HO . C_6N_3O_3$, oder:
$3MO . C_6N_3O_3$.

Von den Salzen mit 3 Aeq. Metalloxyd kennt man nur das Silberoxydsalz. Die Salze der Cyanursäure krystallisiren alle; die Alkalisalze sind in Wasser löslich; die Erdalkalisalze und die Salze der schweren Metalloxyde sind schwerlöslich oder unlöslich in Wasser.

Schwefelcyanwasserstoffsäure: $H . C_2NS_2$.

814. Das Cyankalium verbindet sich in der Wärme mit Schwefel zu Schwefelcyankalium, $K . C_2NS_2$, indem 1 Aeq. Cyankalium 2 Aeq. Schwefel aufnimmt. In dieser Verbindung ist ein neues Radical, Schwefelcyan, C_2NS_2, enthalten, welches aus dem Cyan durch Aufnahme von Schwefel entstand. Versetzt man die Lösung dieses Salzes mit salpetersaurem Silberoxyd, so bilbet sich ein weisser, käsiger Niederschlag von Schwefelcyansilber, aus dem man, durch Zersetzung mit Schwefelwasserstoffsäure, Schwefelsilber und Schwefelcyanwasserstoffsäure erhält:

$$Ag . C_2NS_2 + HS = AgS + H . C_2NS_2.$$

Diese auch Rhodanwasserstoffsäure genannte Säure ist in Wasser leicht löslich, und bildet in möglichst concentrirtem Zustande eine farblose, sauer schmeckende Flüssigkeit, welche in der Wärme sich leicht zersetzt. Durch Neutralisation derselben mit Basen erhält man die Schwefelcyanmetalle (Rhodanmetalle), in welchen das eine Aequivalent Wasserstoff der Säure durch 1 Aeq. Metall ersetzt ist. Die Schwefelcyanwasserstoffsäure kann als Cyansäure betrachtet werden, in welcher der Sauerstoff durch eine äquivalente Menge von Schwefel ersetzt ist:

Cyansäurehydrat C_2NO_2H,
Schwefelcyanwasserstoffsäure C_2NS_2H.

815. *Schwefelcyanmetalle.* Allgemeine Formel: $M . C_2NS_2$. Die Schwefelcyanmetalle lassen sich durch schwaches Glühen

der Cyanalkalimetalle mit Schwefel, oder auch durch Kochen derselben in wässeriger Lösung mit Schwefel darstellen. Sie bilden sich ausserdem noch bei verschiedenen Reactionen, und finden sich in geringer Menge in dem Speichel des Menschen. Sie färben die Lösungen von Eisenoxydsalzen blutroth, und zwar so intensiv, dass man diese Reaction zur Entdeckung der kleinsten Mengen von löslichen Schwefelcyanmetallen oder von Eisenoxydsalzen anwenden kann. Die unlöslichen Schwefelcyanmetalle (z. B. von Blei, Kupfer, Silber) lassen sich durch doppelte Zersetzung aus den löslichen Salzen darstellen.

Schwefelcyankalium, $K . C_2 N S_2$, wird am einfachsten durch Erhitzen von 46 Thln. getrocknetem Blutlaugensalz mit 32 Thln. Schwefelblumen und 17 Thln. kohlensaurem Kali in einer Porcellanschale dargestellt. Die geschmolzene und erkaltete Masse behandelt man mit kochendem Wasser, worin das Schwefelcyankalium sich löst, und beim Abdampfen und Erkalten in langen gestreiften farblosen Säulen anschiesst. Das Salz ist an der Luft zerfliesslich und schmilzt noch lange vor der Rothglühhitze ohne Zersetzung.

Säuren der allgemeinen Formel: $C_{2n} H_{2n} O_4$.

816. Durch die allgemeine Formel: $C_{2n} H_{2n} O_4$ ist eine Reihe von Säuren ausgedrückt, welche zu den am genauesten untersuchten organischen Verbindungen gehört, was daher rührt, dass sie viele sehr wichtige organische Säuren einschliesst. Diese Säuren enthalten sämmtlich 1 Aeq. durch Metalloxyde ersetzbares Wasser, so dass ihre Formel richtiger durch $HO . C_{2n} H_{2n-1} O_3$ dargestellt wird. Man kennt viele derselben auch im wasserfreien Zustande, $C_{2n} H_{2n-1} O_3$, sowie Verbindungen verschiedener wasserfreien Säuren unter einander. Als Radical derselben lässt sich entweder ein Kohlenwasserstoff, $C_{2n} H_{2n-1}$, oder auch ein sauerstoffhaltiger Körper $C_{2n} H_{2n-1} O_2$ annehmen; keiner von beiden ist im freien Zustande bekannt.

Alle diese Säuren sind unzersetzt flüchtig, aber der Siedepunkt liegt um so höher, je grösser die Anzahl der in ihnen

enthaltenen Kohlenstoffäquivalente ist. Die untersten Glieder der Reihe sind bei gewöhnlicher Temperatur Flüssigkeiten, welche erst in niederer Temperatur fest werden; die höheren Glieder sind bei gewöhnlicher Temperatur feste Körper, deren Schmelzpunkt für einen Mehrgehalt von C_4H_4 etwa um 7° C. steigt. Mit Ausnahme der beiden ersten Glieder der Reihe sind die Säuren und ihre Salze sämmtlich fettig anzufühlen, sie kommen ferner in den Fetten vor, weshalb man die ganze Reihe fette Säuren genannt hat. Die unteren Glieder sind in Wasser löslich, doch vermindert sich die Löslichkeit in dem Verhältniss, als das Aequivalent steigt, und die höheren Glieder sind in Wasser unlöslich. Sie lösen sich sämmtlich in Alkohol und in Aether auf.

Die einzelnen Glieder dieser Reihe sind:

Ameisensäure	$HO.C_2HO_3$
Essigsäure	$HO.C_4H_3O_3$
Propionsäure (Metacetonsäure)	$HO.C_6H_5O_3$
Buttersäure	$HO.C_8H_7O_3$
Baldriansäure	$HO.C_{10}H_9O_3$
Capronsäure	$HO.C_{12}H_{11}O_3$
Oenanthylsäure	$HO.C_{14}H_{13}O_3$
Caprylsäure	$HO.C_{16}H_{15}O_3$
Pelargonsäure	$HO.C_{18}H_{17}O_3$
Caprinsäure	$HO.C_{20}H_{19}O_3$
Laurostearinsäure	$HO.C_{24}H_{23}O_3$
Myristinsäure	$HO.C_{28}H_{27}O_3$
Margarinsäure (Palmitinsäure)	$HO.C_{32}H_{31}O_3$
Stearinsäure	$HO.C_{36}H_{35}O_3$
Arachinsäure (Butinsäure)	$HO.C_{40}H_{39}O_3$
Behensäure	$HO.C_{44}H_{43}O_3$
Cerotinsäure	$HO.C_{54}H_{53}O_3$
Melissinsäure	$HO.C_{60}H_{59}O_3$.

Wir wollen diese Reihe von Säuren in zwei Abtheilungen bringen, und in die erste alle Säuren von niederem Aequivalent bis zu $C_{20}H_{19}O_3$, in die zweite Abtheilung die Säuren von höherem Aequivalent rechnen.

I. Abtheilung.

Flüssige fette Säuren.

817. Diese Säuren sind sämmtlich bei der Temperatur von 30^0 C. flüssig und destilliren beim Erhitzen unzersetzt über; sie gehen, wenn man sie bei Gegenwart von Wasser erhitzt, mit den Wasserdämpfen über, wobei sie also nicht höher als auf 100^0C. erhitzt werden. Ihr Aequivalent bildet im Dampfzustande 4 Volume. In Wasser sind sie löslich; aber die Säuren mit dem höchsten Aequivalent lösen sich nur in kleiner Menge in der Wärme auf. Die Salze dieser Säuren sind sämmtlich in Wasser löslich; die Baryt- und Silbersalze um so weniger, je höher das Aequivalent der Säure ist. Alle diese Säuren entstehen gemeinschaftlich bei der Behandlung der Oelsäure mit Salpetersäure; in vielen anderen chemischen Processen entsteht eine Anzahl derselben zusammen. Wir wollen von dieser Reihe folgende Glieder näher beschreiben:

Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure, Baldriansäure, Caprinsäure.

Ameisensäure: $HO \cdot C_2HO_3$.

818. Die Ameisensäure (Formylsäure genannt, weil man das Radical derselben Formyl nennt) kommt in der Natur fertig gebildet vor, und entsteht bei vielen chemischen Processen. Man hat sie in den Ameisen, Brennnesseln, Fichtennadeln u. s. w. gefunden, aus denen man sie durch Destillation mit Wasser darstellen kann.

Ameisensaures Kali bildet sich, wenn man Kohlenoxydgas von Kalihydrat absorbiren lässt:

$$2CO + KO \cdot HO = KO \cdot C_2HO_3.$$

Bei dem Erhitzen von Oxalsäurehydrat bildet sich immer etwas Ameisensäure, in besonders reichlicher Menge, wenn man Oxalsäure, mit Glycerin gemengt, erhitzt, wobei das Glycerin keine Veränderung erleidet:

$$2(HO \cdot C_2O_3) = HO \cdot C_2HO_3 + 2CO_2.$$

Gewöhnlich stellt man sie durch Einwirkung oxydirend wirkender Mittel auf Zucker, Stärkmehl oder Weinsäure dar, und erhitzt z. B. 10 Thle. zweifach-chromsaures Kali mit

30 Thln. Zucker und 16 Thln. Wasser, unter allmäligem Zusatz von 3 Thln. Schwefelsäure. Die Ameisensäure destillirt mit Wasser gemengt über, und kann durch Neutralisation mit Kalk gebunden werden, so dass beim Verdampfen des Wassers ameisensaurer Kalk zurückbleibt, aus welchem man durch Destillation mit verdünnter Schwefelsäure wasserhaltige Ameisensäure erhält.

Das reine Ameisensäurehydrat stellt man durch Behandlung von ameisensaurem Bleioxyd mit Schwefelwasserstoff dar. Der ameisensaure Kalk wird in Wasser gelöst, und durch Zusatz von essigsaurem Bleioxyd schwer lösliches ameisensaures Bleioxyd gefällt. Das gut getrocknete ameisensaure Bleioxyd wird in eine lange Glasröhre gebracht, und ein Strom trocknes Schwefelwasserstoffgas durchgeleitet, wobei Schwefelblei und Ameisensäurehydrat entstehen, welches letztere beim gelinden Erwärmen sich verflüchtigt und in einer gut abgekühlten Vorlage sich verdichtet.

Das Ameisensäurehydrat ist eine farblose, höchst ätzende Flüssigkeit von durchdringendem Geruch. Es wird bei -1^0 C. fest und siedet bei 100^0 C. Es verbindet sich mit mehr Wasser zu einem zweiten Hydrat, $HO \cdot C_2HO_3 + HO$, welches bei 106^0 C. siedet und bei -15^0 C. noch nicht fest wird. Durch concentrirte Schwefelsäure wird es in Wasser und Kohlenoxydgas zersetzt, nach der Gleichung:

$$C_2H_2O_4 = 2\,CO + 2\,HO.$$

Durch leicht reducirbare Metalloxyde, z. B. Quecksilberoxyd oder Silberoxyd, wird die Ameisensäure beim Erwärmen in Kohlensäure und Wasser verwandelt, die Oxyde selbst gehen in Metalle über:

$$C_2H_2O_4 + 2\,HgO = 2\,CO_2 + 2\,HO + 2\,Hg.$$

Man wendet diese Reaction zur Nachweisung und Entfernung von Ameisensäure in Säuregemischen an.

Essigsäure: $HO \cdot C_4H_3O_3$.

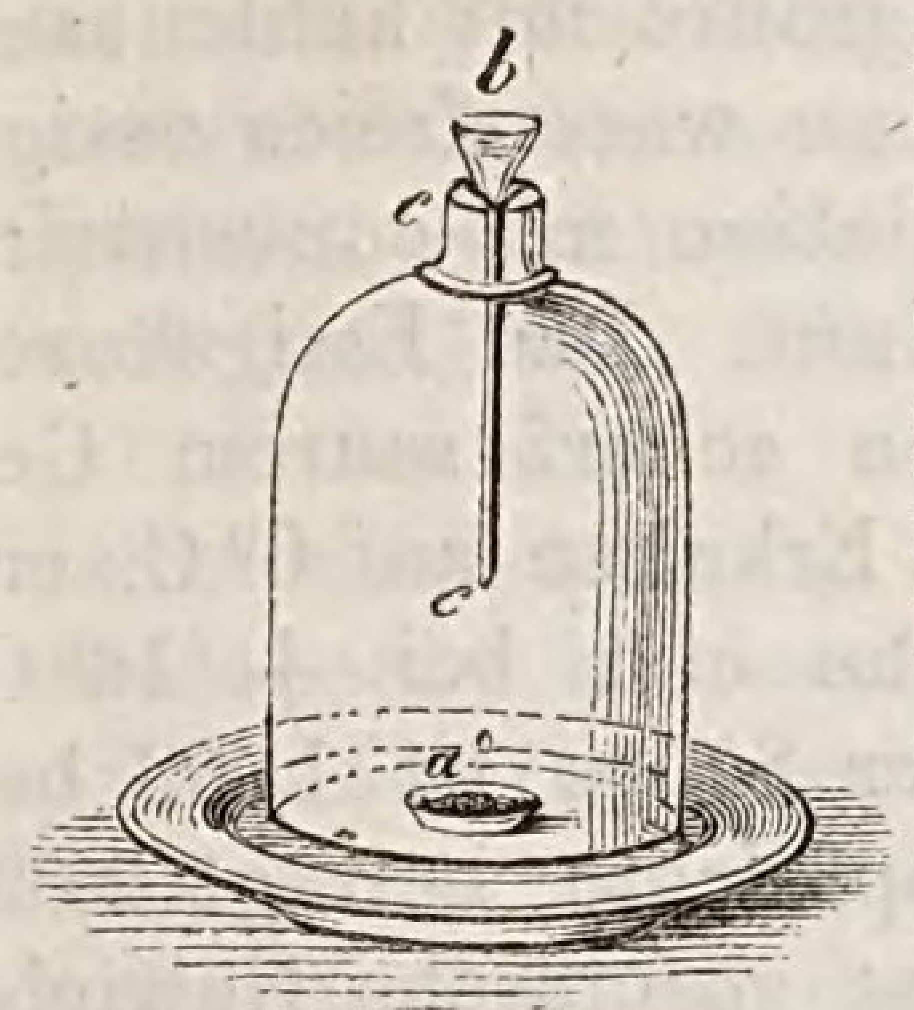
819. Die Essigsäure (Acetylsäure genannt, weil in derselben das Radical Acetyl angenommen wird) entsteht bei der trocknen Destillation vieler Pflanzenstoffe, z. B. Holz; sie sowohl, wie alle folgenden Glieder dieser Reihe bis zur Caprinsäure bilden sich bei der Oxydation der Fette mit Salpetersäure, aber am häufigsten gewinnt man sie durch Oxydation des Alkohols. Der Alkohol verändert sich für sich an der Luft nicht,

und es bedarf der Gegenwart gewisser Stoffe, damit der freie Sauerstoff oxydirend auf Alkohol einwirke. Der Alkohol, $C_4H_6O_2$, verliert hierbei zuerst 2 Aeq. Wasserstoff unter Bildung von Wasser, und verwandelt sich hierdurch in Aldehyd, $C_4H_4O_2$, welches weiter 2 Aeq. Sauerstoff aufnimmt und in Essigsäure, $HO . C_4H_3O_3$, übergeht. Folgende Gleichung stellt diese Verwandlung dar:

$$C_4H_6O_2 + 4O = C_4H_4O_4 + 2HO.$$

Bringt man auf einen Teller eine Schale mit Platinschwarz *a* (Fig. 177), bedeckt diese mit einer Glasglocke, so dass sie auf drei Stückchen Holz steht, um einen langsamen Luftwechsel möglich zu machen, und lässt durch einen, in eine feine Spitze *c* ausgezogenen Trichter *b* allmälig Alkohol zutröpfeln, so findet eine Temperaturerhöhung statt, und der Alkohol verwandelt sich in Essigsäure. Die Essigsäure verdampft, verdichtet sich auf der kalten Wand der Glocke und rinnt in Tropfen auf den Teller. Gleichzeitig bildet sich stets eine gewisse Menge von Aldehyd, indem ein Theil des Alkohols eine unvollständige Oxydation erleidet.

Fig. 177.



Die Fabrikation des Essigs (verdünnte Essigsäure) beruht auf einer ähnlichen Oxydation des in gegohrenen Flüssigkeiten (z. B. Wein, Bier) enthaltenen Alkohols, wobei die Aufnahme des Sauerstoffs durch die Gegenwart eines im Zustande der Verwesung begriffenen Ferments (803.) bewirkt wird.

Fig. 178.



Zu einer raschen Ueberführung des Alkohols in Essigsäure muss derselbe verdünnt sein und der Luft eine grosse Fläche darbieten. Im Grossen nimmt man einen mit 8 bis 9 Thln. Wasser verdünnten Alkohol (Branntwein) und lässt ihn tropfenweise auf Fässer fallen, welche mit Hobelspänen gefüllt sind. Diese Fässer *A* (Fig. 178), Essigbildner genannt, enthalten

unten eine Anzahl von Löchern *a*, sowie oben eben solche *b*, wodurch ein fortwährender Luftwechsel bedingt wird. Am oberen Theil des Fasses ist ferner ein siebförmiger Boden *c d e* angebracht, wodurch der Alkohol in Tropfen zertheilt auf die Holzspäne fliesst und allmälig bis auf den Boden des Fasses rinnt. Die Holzspäne werden zuerst mit Essig getränkt, wodurch sie in einen Zustand von Verwesung übergehen, welcher die Oxydation des Alkohols vermittelt. Der unten sich ansammelnde Essig fliesst durch das heberförmige Rohr *f d* in ein vorgestelltes Gefäss *P*.

820. Sättigt man die verdünnte Essigsäure mit kohlensaurem Natron und verdampft, so erhält man wasserfreies essigsaures Natron, woraus man durch Destillation mit concentrirter Schwefelsäure Essigsäurehydrat gewinnt. Das Essigsäurehydrat ist eine farblose Flüssigkeit von scharf saurem Geschmack und stechendem Geruch. Beim Erkalten auf 0° C. erstarrt es zu einer Krystallmasse, welche erst bei + 16° C. schmilzt. Das specifische Gewicht dieser Säure ist 1,063 bei 18° C.; sie siedet bei 119° C. Ihre Dampfdichte beträgt 2,09. Beim Verdünnen mit Wasser nimmt das specifische Gewicht der Essigsäure zu; am schwersten ist die Säure $HO \cdot C_4H_3O_3 + 2HO$, deren specif. Gewicht 1,079 beträgt; beim weiteren Verdünnen mit Wasser vermindert sich ihre Dichtigkeit wieder.

821. Die wasserfreie Essigsäure, $C_4H_3O_3$, wird durch Vermischen von Phosphoroxychlorid mit trocknem essigsaurem Natron und Erhitzen der Mischung dargestellt. Es geht hierbei eine flüchtige Flüssigkeit über, die man durch abermalige Destillation über eine kleine Menge essigsaures Natron reinigt. Die Bildung derselben erklärt sich durch die Gleichung:

$$6(NaO \cdot C_4H_3O_3) + PCl_3O_2 = 6C_4H_3O_3 + 3NaCl + 3NaO \cdot PO_5.$$

Die wasserfreie Essigsäure ist eine farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit von 1,073 specif. Gewicht, die bei 137,5° C. siedet. Ihre Dampfdichte ist 3,47. Sie riecht ähnlich, aber stärker als Essigsäurehydrat, und ihr Dampf greift die Augen an. Giesst man einige Tropfen derselben in Wasser, so sinken sie darin zu Boden und lösen sich erst nach längerer Berührung darin auf. Von Kalilauge wird sie augenblicklich unter Bildung von essigsaurem Kali gelöst.

822. *Essigsaure Salze.* Die neutralen Salze der Essigsäure haben die allgemeine Formel $MO \cdot C_4H_3O_3$. Sie sind sämmtlich in Wasser löslich. Ausserdem bildet die Essigsäure mit

einigen Basen (Bleioxyd, Kupferoxyd) basische Salze und mit Kali ein zweifach-saures Salz.

Das einfach-essigsaure Kali, $KO . C_4H_3O_3$, ist äusserst leicht in Wasser löslich, so dass es schwierig krystallisirt und an der Luft zerfliesst.

Das essigsaure Natron, $NaO . C_4 H_3 O_3 + 6 HO$, krystallisirt leicht in schief rhombischen Säulen, welche in 2,8 Thln. kaltem Wasser sich lösen.

Das einfach-essigsaure Bleioxyd (Bleizucker), $PbO . C_4 H_3 O_3 + 3 HO$, wird im Grossen durch Auflösen von Bleiglätte in destillirtem Essig dargestellt und krystallisirt in monoklinometrischen Prismen von anfangs süssem, später widrig metallischem Geschmack. Es löst sich in $1\frac{1}{2}$ Thln. kaltem Wasser und in 8 Thln. Alkohol.

Beim Kochen der wässerigen Lösung von 1 Thl. einfachsaurem Salz mit 0,6 Thln. Bleioxyd löst sich viel Oxyd auf, und es entsteht halb-essigsaures Bleioxyd, $2 PbO . C_4 H_3 O_3$, welches durch Zusatz von Alkohol aus der Lösung gefällt werden kann. Bei Anwendung von überschüssigem Bleioxyd enthält die Lösung dagegen drittel-essigsaures Bleioxyd, $3 PbO . C_4 H_3 O_3$. Man wendet diese stark alkalisch reagirende Lösung, welche man Bleiessig nennt, zur Darstellung von kohlensaurem Bleioxyd (591.) an.

Die Verbindungen der Essigsäure mit Bleioxyd haben in den Gewerben, sowie in der Medicin vielfache Anwendung gefunden.

Essigsaures Kupferoxyd. Das einfach-essigsaure Kupferoxyd, $CuO . C_4 H_3 O_3 + HO$, der sogenannte destillirte Grünspan, wird durch Auflösen von Kupferoxyd in Essigsäure dargestellt, und krystallisirt in dunkelgrünen rhombischen Säulen. Der gewöhnliche Grünspan ist ein Gemenge von halbessigsaurem Kupferoxyd ($2 CuO . C_4 H_3 O_3 + 6 HO$) und zweidrittel-essigsaurem Kupferoxyd ($3 CuO . 2 C_4 H_3 O_3 + 6 HO$); er ist um so mehr blau gefärbt, je mehr er von ersterem Salz enthält. Der Grünspan wird im Grossen dargestellt, indem Kupferbleche bei Zutritt der Luft mit Essigsäure oder Weintrebern (in welchen bei Luftzutritt viel Essigsäure sich bildet) in Berührung gebracht werden, wobei das Kupfer Sauerstoff aufnimmt und sich bald mit einer dicken Schicht von Grünspan überzieht, die man abklopft.

Der Grünspan hat, besonders zur Darstellung grüner Farben, eine bedeutende Anwendung. Das Schweinfurter Grün

ist ein Doppelsalz von arsenigsaurem und essigsaurem Kupferoxyd, $3(CuO . AsO_3) + CuO . C_4H_3O_3$, was man durch Vermischen der kochenden Lösungen von gleichen Theilen arseniger Säure und krystallisirtem Grünspan darstellt.

823. **Substitutionsproducte der Essigsäure.** Die Essigsäure erleidet bei der Behandlung mit Chlorgas eine Verwandlung, indem ein Theil des Wasserstoffs derselben durch Chlor substituirt wird. Im zerstreuten Tageslicht verwandelt sie sich bei dem Einleiten von Chlorgas in Chloressigsäure, $HO . C_4H_2ClO_3$, welche der Essigsäure in ihren Eigenschaften sehr gleicht. Bringt man dagegen in eine mit Chlorgas gefüllte Flasche Essigsäurehydrat und setzt sie dem directen Sonnenlicht aus, so entsteht Trichloressigsäure, $HO . C_4Cl_3O_3$, welche in farblosen Rhomboëdern krystallisirt. Es ist eine starke Säure, die leicht in Wasser löslich ist, und mit den Basen lösliche Salze bildet. Durch Kaliumamalgam wird die Säure in ihrer Lösung wieder in gewöhnliche Essigsäure verwandelt: $C_4Cl_3O_3 + 3HO + 6K = KO . C_4H_3O_3 + 3KCl + 2KO$.

824. **Verwandlungen der Essigsäure.** Leitet man die Essigsäure in Dampfform durch ein zum schwachen Glühen erhitztes Glasrohr, so zerfällt sie in Wasser, Kohlensäure und Aceton ($C_6H_6O_2$) nach der Gleichung:

$$2(C_4H_4O_4) = 2HO + 2CO_2 + C_6H_6O_2.$$

Das Aceton wird leichter durch Erhitzen trockner essigsaurer Salze erhalten. Beim schwachen Glühen von essigsaurem Kalk entweicht Aceton, während kohlensaurer Kalk hinterbleibt: $2(CaO . C_4H_3O_3) = C_6H_6O_2 + 2(CaO . CO_2)$. Das Aceton ist eine farblose neutrale Flüssigkeit von 0,814 specif. Gewicht, die bei 56° C. siedet. Es verbrennt mit wenig leuchtender Flamme wie Weingeist, und lässt sich in jedem Verhältniss mit Wasser, Alkohol und Aether mischen.

825. **Weitere Verbindungen des Radicals der Essigsäure.** In naher Beziehung zur Essigsäure steht der Aldehyd, $C_4H_4O_2$, das Chloracetyl, $C_4H_3O_2Cl$, und das Acetamid, $C_4H_5NO_2$. Je nach der Zusammensetzung, die man dem Radical der Essigsäure beilegt, erhält die Zusammensetzung dieser Verbindungen einen anderen Ausdruck:

	Acetyl C_4H_3.	Acetyl $C_4H_3O_2$.
Essigsäure . . .	$C_4H_3 + O_3$	$C_4H_3O_2 + O$
Aldehyd	$C_4H_3 + O + HO$	$C_4H_3O_2 + H$
Chloracetyl . . .	$C_4H_3 + O_2 + Cl$	$C_4H_3O_2 + Cl$
Acetamid	$C_4H_3 + O_2 + NH_2$	$C_4H_3O_2 + NH_2$.

826. Der Aldehyd ist das erste Product bei der Oxydation des Alkohols; er entsteht ferner bei der trocknen Destillation vieler Stoffe, sowie bei der Oxydation von Milchsäure, Zucker und eiweissartiger Körper. Seine Bildung aus Alkohol geschieht nach der Gleichung:

$$C_4H_6O_2 + O_2 = C_4H_4O_2 + 2HO.$$

Man stellt den Aldehyd durch Erhitzen einer Mischung von 2 Thln. Weingeist, 3 Thln. Schwefelsäurehydrat, 2 Thln. Wasser und 3 Thln. Braunstein dar. Das in einer sehr kalt gehaltenen Vorlage gesammelte Destillat wird mit geschmolzenem Chlorcalcium versetzt und im Wasserbad abdestillirt. Der Aldehyd geht hierbei über, ist aber noch mit verschiedenen gleichzeitig gebildeten Stoffen vermengt; er wird daher mit Aether vermischt und trocknes Ammoniakgas eingeleitet, womit er eine in Aether unlösliche Verbindung, Aldehyd-Ammoniak, $NH_3 . C_4H_4O_2$, bildet, welche sich in rhomboëdrischen Krystallen abscheidet. Beim Zersetzen von Aldehyd-Ammoniak mit verdünnter Schwefelsäure destillirt der Aldehyd als dünne wasserhelle Flüssigkeit von erstickendem Geruch über. Das specif. Gewicht des Aldehyds ist: 0,801; er siedet bei 21° C., mischt sich in jedem Verhältniss mit Wasser, Alkohol und Aether. Er zieht aus der Luft leicht Sauerstoff an, und verwandelt sich in Essigsäure, $C_4H_4O_2 + O_2 = C_4H_4O_4$. Erwärmt man die wässerige Lösung desselben mit salpetersaurem Silberoxyd und wenig Ammoniak, so überzieht sich die Wand des Gefässes mit einem glänzenden Silberspiegel. Der Aldehyd entzieht nämlich dem Silberoxyd den Sauerstoff und scheidet hierdurch das Silber metallisch ab. Diese Reaction ist charakteristisch für die Classe der Aldehyde (man kennt ausser dem, der Essigsäure zugehörigen Aldehyd, auch den Butyraldehyd, $C_8H_8O_2$, den Valerianaldehyd, $C_{10}H_{10}O_2$, den Oenanthyl-Aldehyd, $C_{14}H_{14}O_2$).

827. Das Chloracetyl, $C_4H_3O_2Cl$, bildet sich bei der Behandlung von Essigsäurehydrat mit Fünffach-Chlorphosphor, sowie beim Zusammenbringen von trocknem essigsaurem Natron mit Phosphoroxychlorid. Man stellt es gewöhnlich auf letzterem Wege dar, und bringt das essigsaure Natron in eine mit gut gekühlter Vorlage versehene Retorte. Setzt man nun tropfenweise Phosphoroxychlorid zu, so findet eine heftige Einwirkung statt; die Masse erwärmt sich und das Chloracetyl destillirt über. Man reinigt es durch abermalige Destillation über etwas essigsaures Natron, und erhält es dadurch als

farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, die an der Luft schwach raucht. Es siedet bei 55° C.; sein specif. Gewicht ist 1,125 bei 11° C. Es riecht sehr stark, wie concentrirte Essigsäure und Chlorwasserstoffsäure, und sein Dampf greift die Schleimhäute heftig an. In Wasser sinkt es anfangs unter, zersetzt sich aber schnell unter heftiger Wärmeentwickelung in Essigsäure und Chlorwasserstoffsäure:

$$C_4H_3O_2Cl + 2HO = HCl + HO \,.\, C_4H_3O_3.$$

828. Acetamid, $C_4H_5NO_2$. Das Chloracetyl zersetzt sich mit Ammoniak in Acetamid und Chlorwasserstoffsäure:

$$C_4H_3O_2Cl + NH_3 = C_4H_5NO_2 + HCl.$$

Das Acetamid lässt sich auch durch Einwirkung von Ammoniak auf essigsaures Aethyloxyd darstellen. Man erhält es auch durch Destillation eines Gemenges von essigsaurem Natron und Salmiak. Bringt man zu essigsaurem Aethyloxyd wässeriges Ammoniak und lässt die Mischung einige Tage unter zeitweisem Umschütteln stehen, so löst sich der Essigäther auf, und durch Eindampfen der Flüssigkeit erhält man das Acetamid in farblosen, seideglänzenden Krystallen. Es entsteht hierbei gleichzeitig Alkohol nach der Gleichung:

$$C_4H_5O \,.\, C_4H_3O_3 + NH_3 = C_4H_6O_2 + C_4H_5NO_2.$$

Das Acetamid schmilzt bei 79° C. und siedet bei 222° C. Es reagirt neutral, vereinigt sich jedoch mit Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure zu sauer reagirenden Salzen. Es vereinigt sich auch mit Quecksilberoxyd und Silberoxyd unter Abscheidung von Wasser zu krystallisirbaren Verbindungen, z. B. $C_4H_4NO + HgO$; Säuren und Alkalien zerlegen es beim Kochen in Essigsäure und Ammoniak, wobei 2 Aeq. Wasser aufgenommen werden:

$$C_4H_5NO_2 + 2HO = C_4H_4O_4 + HN_3.$$

Erhitzt man Acetamid mit trockner Chlorwasserstoffsäure, so liefert es Diacetamid, $C_8H_7NO_4$, nebst Salmiak:

$$2C_4H_5NO_2 + HCl = C_8H_7NO_4 + NH_4Cl.$$

Das Diacetamid bildet farblose Krystallnadeln, die in Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht löslich sind.

829. Erhitzt man Acetamid mit wasserfreier Phosphorsäure, so verwandelt es sich unter Abgabe von 2 Aeq. Wasser in Acetonitril, C_4H_3N, welches überdestillirt und durch Abkühlen als farblose Flüssigkeit erhalten wird. Es siedet bei 77° C. und mischt sich mit Wasser und Alkohol in jedem Verhältniss. Durch Kochen mit Säuren oder Alkalien verwandelt

es sich unter Aufnahme von 4 Aeq. Wasser in Essigsäure und Ammoniak:

$$C_4H_3N + 4HO = C_4H_4O_4 + NH_3.$$

Das Acetonitril ist identisch mit dem Cyanmethyl, welches durch Destillation von schwefelsaurem Methyloxyd mit Cyankalium bereitet wurde.

830. Chloral (Aldehyd der Trichloressigsäure), $C_4Cl_3HO_2$. Das Chloral entsteht bei der Einwirkung von Chlor auf Alkohol, Stärkmehl oder Zucker. Man stellt es am leichtesten durch Einleiten von trocknem Chlorgas in wasserfreien Alkohol dar. Es entsteht hierbei eine grosse Menge von Chlorwasserstoffsäure:

$$C_4H_6O_2 + 8Cl = C_4Cl_3HO_2 + 5HCl.$$

Nach längerem Einleiten von Chlorgas schüttelt man die Flüssigkeit mit concentrirter Schwefelsäure und destillirt. Das Chloral geht als farbloses dünnes Oel von 1,502 specif. Gewicht über; es siedet bei 94°C. und die Dämpfe greifen die Augen heftig an. Beim Aufbewahren in verschlossenen Gefässen verwandelt sich das Chloral in eine feste porcellanartige Masse, die dem Chloral isomer ist und beim Erhitzen auf 180°C. wieder in gewöhnliches Chloral verwandelt wird. Durch Kochen von Chloral mit Salpetersäure wird es in Trichloressigsäure übergeführt:

$$C_4Cl_3HO_2 + O_2 = HO . C_4Cl_3O_3.$$

Das Chloral steht daher zu der Trichloressigsäure in demselben Verhältniss wie der Aldehyd zur Essigsäure.

Buttersäure: $HO . C_8H_7O_3$.

831. Die Buttersäure findet sich neben mehreren anderen fetten Säuren mit Glycerin verbunden in der Butter; ferner im freien Zustande im Johannisbrod. Sie entsteht bei verschiedenen Gährungsprocessen aus Zucker oder milchsauren Salzen, und findet sich daher im Sauerkraut, in den sauren Gurken u. s. w.; sie bildet sich ferner bei dem Faulen der eiweissartigen Stoffe und des Leims, sowie bei der Oxydation des Butylalkohols.

Man stellt die Buttersäure am besten aus Zucker dar, indem man denselben mit fein zertheiltem kohlensaurem Kalk (Kreide), faulendem Käse und Wasser, bei einer Temperatur von 30 bis 35°C., einige Wochen lang stehen lässt. Die Masse gesteht anfangs zu milchsaurem Kalk, wird aber bald flüssig und geht hierauf unter Entwickelung von Wasserstoffgas und Kohlensäure in buttersauren Kalk über. Der buttersaure Kalk wird durch

Zersetzen mit kohlensaurem Natron in buttersaures Natron verwandelt, dieses stark eingedampft und mit Schwefelsäure zersetzt. Die Buttersäure scheidet sich hierbei als ölige Schicht über der wässerigen Flüssigkeit ab; man nimmt diese ab und reinigt sie durch Destillation.

Die Buttersäure ist eine farblose, stark saure Flüssigkeit von durchdringendem, der Essigsäure ähnlichem Geruch; bei Gegenwart von Ammoniak wird der Geruch widrig, schweissartig. Ihr specif. Gewicht ist 0,974 bei 15° C.; sie siedet bei 157° C. Sie lässt sich in allen Verhältnissen mit Wasser mischen, wird aber aus der Lösung durch Schwefelsäure oder Alkalisalze als ölartige Schicht abgeschieden.

Die buttersauren Salze sind mit Ausnahme des Silbersalzes leicht in Wasser löslich; die Alkalisalze sind zerfliesslich, nicht krystallisirbar, von seifenartigem Ansehen.

Man kennt alle die Verbindungen des Radicals der Buttersäure, welche den bei der Essigsäure angeführten Verbindungen entsprechen.

Baldriansäure: $HO \cdot C_{10} H_9 O_3$.

832. Die Baldriansäure kommt in der Baldrianwurzel (*Valeriana officinalis*) fertig gebildet vor, sowie in dem Fett des Delphins mit Glycerin verbunden. Sie entsteht bei der Fäulniss thierischer Stoffe und ist daher ein Bestandtheil des Käses; sie bildet sich ferner bei der Oxydation des Amylalkohols (881.).

Zur Darstellung der Baldriansäure destillirt man eine Mischung von Fuselöl und zweifach-chromsaurem Kali mit verdünnter Schwefelsäure, wobei mit dem Wasser Oeltropfen übergehen, neutralisirt das Destillat mit Kali, dampft ein und zersetzt den Rückstand mit Schwefelsäure. Die Baldriansäure scheidet sich hierbei als ölartige Schicht in Verbindung mit Wasser ab: $HO \cdot C_{10} H_9 O_3 + HO$. Durch Zusammenbringen mit wasserfreiem Chlorcalcium wird ihr das Wasser entzogen, und beim Erhitzen destillirt Baldriansäurehydrat, $HO \cdot C_{10} H_9 O_3$, über.

Die Baldriansäure ist eine farblose Flüssigkeit von starkem Geruch nach Baldrianwurzel, ihr specif. Gewicht ist 0,937 bei 17° C. Sie siedet bei 175° C., und löst sich in 30 Thln. Wasser bei 12° C.

Die baldriansauren Salze sind mit Ausnahme des Sil-

bersalzes und Zinksalzes leicht löslich, und die meisten krystallisiren schwer.

Caprinsäure: $HO . C_{20} H_{19} O_3$.

833. Das letzte Glied in dieser Abtheilung, die Caprinsäure, kommt neben Buttersäure, Capronsäure, Caprylsäure in der Butter vor; sie ist ferner ein Bestandtheil des Cocusnussöls und bildet sich bei der Oxydation des Rautenöls mit Salpetersäure.

Man verseift diese Fette mit Kali, zersetzt die Seife mit Schwefelsäure und destillirt die mit Wasser flüchtigen Säuren ab; löst man diese in Ammoniak auf und versetzt die Lösung mit Chlorbarium, so scheidet sich der caprinsaure Baryt ab, während die anderen leicht löslichen Barytsalze gelöst bleiben. Der caprinsaure Baryt wird durch wiederholte Krystallisationen gereinigt und mit Säuren zersetzt.

Die Caprinsäure ist eine weiche, fettartig sich anfühlende Masse, welche bei 30^0 C. ganz flüssig ist und einen schwachen Bocksgeruch besitzt. Sie löst sich in kochendem Wasser merklich auf, scheidet sich aber beim Erkalten fast vollständig wieder ab. In Alkohol und in Aether ist sie sehr leicht löslich.

Das Barytsalz dieser Säure ist schwerer löslich als die Barytsalze aller vorhergehenden Säuren, und scheidet sich daher bei der Krystallisation einer Mischung derselben zuerst in feinen, fettglänzenden Nadeln ab.

II. Abtheilung.

Feste fette Säuren.

834. Während von den vorhergehenden Säuren der homologen Reihe $C_{2n} H_{2n} O_4$ alle Glieder bekannt sind, kennt man von den folgenden Gliedern dieser Reihe (mit Ausnahme der Cerotinsäure) nur diejenigen, welche C_{4n} enthalten. Es sind bei gewöhnlicher Temperatur, sowie bis 30^0 C. sämmtlich feste Körper, welche alle unter 100^0 C. zu ölartigen Flüssigkeiten schmelzen. Bei weiterem Erhitzen verflüchtigen sie sich un-

zersetzt, aber ihr Siedepunkt liegt schon so hoch, dass man gut thut, sie in dem (Fig. 176) dargestellten Apparate im luftleeren Raum zu destilliren. In Wasser sind sie unlöslich und sie verflüchtigen sich beim Kochen des Wassers nicht oder sehr wenig mit den Wasserdämpfen. Sie lösen sich leicht in Alkohol und Aether, besonders in der Wärme, und krystallisiren beim Erkalten der gesättigten Lösung. Sie röthen Lackmuspapier schwach und treiben beim Erwärmen die Kohlensäure aus deren Salzen aus. Die meisten Salze dieser Säuren sind in Wasser unlöslich, und nur die Alkalisalze, welche einen Hauptbestandtheil der Seifen ausmachen, sind in Wasser löslich. Diese Säuren sind fast ausschliesslich Bestandtheile der Fette, worin sie neben Oelsäure mit Glycerin in gepaarter Verbindung enthalten sind.

Die Fette enthalten gewöhnlich verschiedene dieser Säuren gleichzeitig, und da sie sehr ähnliche Verhältnisse zeigen, so kann man sie nur schwierig von einander trennen. Ausser durch ihre Zusammensetzung und ihr Aequivalent unterscheiden sich diese Säuren hauptsächlich durch ihre Schmelzpunkte, wobei jedoch zu berücksichtigen ist, dass häufig ein Gemenge verschiedener Säuren dieser Reihe leichter schmilzt, als die leichtschmelzbarste Säure des Gemenges. Dieselbe Erscheinung haben wir schon früher (250.) bei den Legirungen der Metalle beobachtet.

Wir werden von diesen Säuren die Margarinsäure, Stearinsäure und Cerotinsäure näher beschreiben.

Margarinsäure: $HO . C_{32} H_{31} O_3$.

835. Die Margarinsäure, auch Palmitinsäure genannt, ist eine der verbreitetsten fetten Säuren: sie findet sich fast in allen Fetten des Thier- und Pflanzenreiches. Zur Darstellung der Säure werden die in der Kälte aus Pflanzenölen abgeschiedenen festen Massen, oder Talgarten, mit Kali verseift, die Seife aus Alkohol krystallisirt und mit einer Säure zersetzt.

Am besten wendet man hierzu Olivenöl an, weil dieses keine bemerkliche Menge von Stearinsäure enthält. Die abgeschiedene Säure wird aus kochendem Alkohol umkrystallisirt.

Die Margarinsäure stellt perlmutterglänzende Blättchen dar, welche bei 62^0 C. schmelzen.

Von den margarinsauren Salzen sind nur die der Alkalien in reinem Wasser löslich; sie sind aber unlöslich in Kochsalzlösung oder in Kalilauge. Die wässerige Lösung schäumt und scheidet beim Verdünnen mit mehr Wasser zweifach-margarinsaures Alkali aus, wodurch 1 Aeq. Alkali frei wird, welches in dem Wasser gelöst bleibt. Die Alkalisalze sind auch in Alkohol löslich, aber unlöslich in Aether. Die Salze der übrigen Metalloxyde sind in Wasser unlöslich.

Stearinsäure: $HO \cdot C_{36} H_{35} O_3$.

836. Die Stearinsäure, auch Talgsäure genannt, kommt häufig mit der Margarinsäure in den Talgarten vor. Zu ihrer Darstellung wendet man gewöhnlich Hammelstalgseife an, löst sie in 6 Thln. warmem Wasser, und versetzt diese Lösung mit 40 bis 50 Thln. kaltem Wasser, wodurch sich zweifach-margarinsaures und zweifach-stearinsaures Kali in perlmutterglänzenden Schuppen abscheiden. Der Absatz wird in siedendem Weingeist gelöst, woraus das zweifach-talgsaure Kali, welches schwerer löslich ist, zuerst auskrystallisirt. Es wird hierauf durch eine Säure zersetzt.

Die Talgsäure krystallisirt aus Alkohol in fast silberglänzenden Blättchen, welche bei 69 bis 70^0 C. schmelzen. Mit Ausnahme dieses hohen Schmelzpunktes und der geringeren Löslichkeit in verdünntem Weingeist, unterscheidet sich diese Säure nur wenig von der Margarinsäure. Ein Gemenge gleicher Theile von Margarinsäure und Talgsäure besitzt einen niedrigeren Schmelzpunkt als reine Margarinsäure (58^0 C.).

Die gewöhnlichen Stearinkerzen sind ein Gemenge dieser beiden Säuren. Zu ihrer Darstellung verseift man harte Talgsorten mit Kalkhydrat und wenig Wasser, zersetzt die unlösliche Kalkseife mit Schwefelsäure, und presst die ausgeschiedenen Säuren, ein Gemenge von Margarinsäure, Talgsäure und Oelsäure, anfangs in der Kälte, zuletzt bei 30 bis 40^0 C. stark aus, wodurch die bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Oelsäure von den festen Säuren getrennt wird. Das beim Auspressen hinterbleibende Gemenge von Margarinsäure und Stearinsäure wird, mit etwas Wachs versetzt, in die Formen der Kerzen gegossen.

Die stearinsauren Salze gleichen den margarinsauren.

Cerotinsäure: $HO . C_{54} H_{53} O_3$.

837. Diese Säure kommt im freien Zustande im Bienenwachs vor, und ist ferner ein Bestandtheil des chinesischen Wachses. Man gewinnt sie aus dem Bienenwachs durch wiederholtes Ausziehen mit kochendem Weingeist, wobei sie sich beim Erkalten aus der Lösung abscheidet. Der Absatz wird in kochendem Alkohol gelöst und mit essigsaurem Bleioxyd versetzt; es bildet sich unlösliches cerotinsaures Bleioxyd, welches man durch Behandlung mit Alkohol und Aether von beigemengten Stoffen reinigt, und zuletzt mit starker Essigsäure zersetzt.

Die Cerotinsäure krystallisirt aus Alkohol in feinen Körnern; sie schmilzt bei 79° C. und erstarrt krystallinisch.

Säuren der allgemeinen Formel: $C_{2n} H_{2(n-1)} O_4$.

838. Diese Gruppe von homologen Säuren steht mit den vorhergehenden in der nächsten Beziehung. Sie enthalten alle 1 Aeq. durch Basen vertretbares Wasser, so dass ihre rationelle Formel $HO . C_{2n} H_{2n-3} O_3$ geschrieben wird.

Man kennt folgende hierher gehörige Glieder:

Acronsäure	$HO . C_6 H_3 O_3$
Angelikasäure	$HO . C_{10} H_7 O_3$
Pyroterebinsäure	$HO . C_{12} H_9 O_3$
Physetölsäure	$HO . C_{32} H_{29} O_3$
Oelsäure	$HO . C_{36} H_{33} O_3$
Döglingsäure	$HO . C_{38} H_{35} O_3$
Erucasäure	$HO . C_{44} H_{41} O_3$.

Beim Schmelzen mit Kalihydrat spalten sie sich unter Entwickelung von Wasserstoff in Essigsäure und eine Säure der vorhergehenden Reihe, welche 4 Aeq. Kohlenstoff weniger enthält. Die Oelsäure zerlegt sich z. B. mit Kalihydrat in Essigsäure und Margarinsäure nach der Gleichung:

$$C_{36} H_{34} O_4 + 4 HO = C_4 H_4 O_4 + C_{32} H_{32} O_4 + 2 H.$$

Die vier letzten der angeführten Säuren kommen in den

Fetten vor; ihre Salze haben viel Aehnlichkeit mit den Salzen der fetten Säuren.

Wir werden nur die Oelsäure genauer beschreiben.

Oelsäure: $HO . C_{36} H_{33} O_3$.

839. Die Oelsäure, auch Oleïnsäure genannt, kommt in den meisten Fetten und fetten Oelen des Thier- und Pflanzenreichs, an Glycerin gebunden, vor. Durch Kochen dieser Oele, wozu Mandelöl besonders sich eignet, mit verdünnter Kalilauge erhält man daraus ein Gemenge der Kalisalze von Oelsäure und der fetten Säuren, welches man, in Wasser gelöst, durch Bleizuckerlösung fällt. Die sich abscheidenden Bleisalze werden getrocknet und mit Aether behandelt, worin das ölsaure Bleioxyd allein löslich ist. Nach dem Verdunsten des Aethers bleibt das ölsaure Bleioxyd zurück und liefert, mit Chlorwasserstoffsäure zersetzt, freie Oelsäure.

In reinerem Zustande erhält man die Oelsäure, wenn man rohe Oelsäure (z. B. die bei der Stearinkerzenfabrikation (836.) abfallende Säure) mit überschüssigem Ammoniak vermischt, durch Chlorbarium fällt und den niederfallenden ölsauren Baryt mit kochendem Alkohol behandelt, worin er sich löst und beim Erkalten wieder in Krystallen ausscheidet. Der ölsaure Baryt wird durch Weinsäure zerlegt.

Die reine Oelsäure krystallisirt bei $+ 4^0$ C. in Blättchen, ähnlich der Talgsäure, ist aber bei $+ 14^0$ C. eine wasserhelle Flüssigkeit ohne Geruch und ohne Geschmack, welche Lackmus nicht röthet. Sie ist nicht ohne Zersetzung flüchtig, sondern sie zerfällt beim Erhitzen in verschiedene Producte, worunter besonders die Fettsäure oder Brenzölsäure, $2 HO . C_{20} H_{16} O_6$, zu erwähnen ist.

Beim Stehen an der Luft zieht die Oelsäure rasch Sauerstoff an und verwandelt sich in eine gelbe ölartige Säure von stark saurer Reaction.

Bemerkenswerth ist noch das Verhalten der Oelsäure gegen salpetrige Säure. Leitet man durch Oelsäure salpetrige Säure, so erstarrt sie vollständig zu einer krystallinischen Masse, welche eine in farblosen Blättern krystallisirende neue Säure, Elaïdinsäure, $HO . C_{36} H_{33} O_3$, darstellt, die der Oelsäure isomer ist. Die Elaïdinsäure schmilzt erst bei 45^0 C. und lässt sich unzersetzt destilliren. Sie erleidet an der Luft bei gewöhlicher Temperatur keine Veränderung. Es ist dies ein merkwürdiges

Beispiel von Isomerie. Die Wirkung der salpetrigen Säure hierbei ist noch nicht vollständig erklärt.

Die ölsauren Salze gleichen den Salzen der fetten Säuren; wie bei diesen sind die Alkalisalze entweder neutral oder zweifach-sauer.

840. Die Gemenge von ölsauren, margarinsauren und talgsauren Salzen (besonders Alkali- und Bleioxydsalze), welche man durch Behandlung der Fette mit Basen erhält, sind für die Gewerbe sehr wichtig.

Die gewöhnlichen Seifen sind Gemenge der Kali- oder Natronsalze dieser Säuren. Die harten Seifen enthalten Natron, die weichen Seifen oder Schmierseifen Kali; sie sind ferner um so härter, je mehr sie Margarinsäure oder Stearinsäure, und um so weicher, je mehr sie Oelsäure enthalten. Zu ihrer Bereitung werden die Fette mit verdünnter Kali- oder Natronlauge gekocht, wodurch das Fett eine Zersetzung in fette Säuren und Glycerin (884.) erleidet, welche beide in dem Alkali sich lösen. Die Lösung wird (im Falle Kali angewendet wurde) entweder eingedampft, und der Rückstand als Schmierseife in den Handel gebracht, oder mit Kochsalz versetzt, wodurch die in Salzlösungen unlösliche Seife sich abscheidet. Hatte man Kali zum Verseifen gebraucht, so setzen sich die Kaliseifen mit dem Chlornatrium in Natronseifen und Chlorkalium um.

841. Die in der Heilkunde häufig angewendeten Pflaster sind Gemenge der Bleioxydsalze derselben Säuren, welche in den Seifen enthalten sind. Sie werden durch Kochen der Fette mit Bleioxyd und Wasser bereitet, wobei die Fette ebenfalls in fette Säuren, Oelsäure und Glycerin zerfallen; die ersten vereinigen sich mit dem Bleioxyd zu einer unlöslichen Verbindung, dem Pflaster, welches in der Wärme weich und knetbar ist, und das Glycerin bleibt in dem Wasser gelöst (884.).

842. Die trocknenden Oele (wie Leinöl, Mohnöl u. s. w.), welche an der Luft sich unter Aufnahme von Sauerstoff verharzen, enthalten eine der Oelsäure ähnliche Säure, in Verbindung mit Glycerin, welche man noch wenig kennt. Sie wird durch salpetrige Säure nicht in Elaïdinsäure verwandelt, sondern bleibt flüssig.

Säuren der allgemeinen Formel: $C_{2n}H_{2(n-4)}O_4$.

843. Diese homologen Säuren sind feste, krystallisirbare Körper, welche beim Erwärmen schmelzen und ohne Zersetzung sich verflüchtigen. Sie lösen sich schwer in kaltem Wasser, leichter in heissem, und sind in Alkohol, sowie in Aether löslich. Sie enthalten 1 Aeq. durch Basen vertretbares Wasser, weshalb ihre Formel gewöhnlich $HO . C_{2n}H_{2n-9}O_3$ geschrieben wird.

Es gehören hierher:

Benzoësäure $HO . C_{14}H_5O_3$
Toluylsäure $HO . C_{16}H_7O_3$
Cuminsäure $HO . C_{20}H_{11}O_3$.

Benzoësäure: $HO . C_{14}H_5O_3$.

844. Die Benzoësäure kommt im Benzoëharz und anderen Harzen fertig gebildet vor; sie entsteht aus dem Bittermandelöl durch Aufnahme von Sauerstoff an der Luft, sowie aus der Hippursäure bei der Behandlung derselben mit Säuren oder Alkalien.

Gewöhnlich stellt man sie durch Sublimation aus dem Benzoëharz dar; man bringt es in einen eisernen Topf, spannt über die Oeffnung desselben ein Fliesspapier, und stellt einen Kegel von dickem Papier darüber, den man rings um den Rand des Topfes festbindet. Beim Erhitzen im Sandbad gehen die Dämpfe der Säure durch das Fliesspapier und verdichten sich in dem Hut, so dass man nach Abnahme desselben ihn mit einer Masse farbloser, glänzender Krystalle erfüllt findet.

Man kann die Benzoësäure auch auf nassem Wege aus dem Benzoëharz darstellen. Zu diesem Zwecke kocht man das gepulverte Harz mit Kalkmilch, wobei benzoësaurer Kalk sich löst, und fällt durch Zusatz von Chlorwasserstoffsäure zu der filtrirten Lösung die Benzoësäure.

Die Benzoësäure schmilzt bei 121° C., siedet bei 249° C., sublimirt aber schon bei weit niederer Temperatur.

Die Benzoësäure gehört zu den schwächeren organischen Säuren; ihre Salze sind nach der allgemeinen Formel

$MO . C_{14} H_5 O_3$ zusammengesetzt. Sie sind meistens in Wasser und auch in Alkohol löslich.

845. Die Chemiker betrachten die Benzoësäure gewöhnlich als die Sauerstoffverbindung eines zusammengesetzten Radicals, welches sie Benzoyl, $C_{14} H_5 O_2$, nennen, wonach die rationelle Formel der wasserfreien Benzoësäure: $O . (C_{14} H_5 O_2)$ geschrieben wird. Man kennt noch andere Verbindungen desselben Radicals, nämlich:

Benzoylwasserstoff (Bittermandelöl) .	$H . (C_{14} H_5 O_2)$
Chlorbenzoyl	$Cl . (C_{14} H_5 O_2)$
Brombenzoyl	$Br . (C_{14} H_5 O_2)$
Jodbenzoyl	$J . (C_{14} H_5 O_2)$
Cyanbenzoyl	$Cy . (C_{14} H_5 O_2)$
Amidbenzoyl (Benzamid)	$NH_2 . (C_{14} H_5 O_2)$
Schwefelbenzoyl	$S . (C_{14} H_5 O_2)$.

Alle diese verschiedenen Benzoylverbindungen lassen sich aus dem Bittermandelöl darstellen, weshalb wir dieses hier beschreiben wollen.

Bittermandelöl: $C_{14} H_6 O_2$.

846. Das Bittermandelöl (Benzoylwasserstoff) wird durch Destillation der bitteren Mandeln mit Wasser, gemengt mit Cyanwasserstoffsäure, erhalten, und scheidet sich hierbei aus dem übergehenden Wasser als eine schwere Oelschicht am Boden der Vorlage ab. Das Wasser selbst enthält eine gewisse Menge des Oels gelöst. Um es von der Cyanwasserstoffsäure zu befreien, vermischt man es mit Kalkhydrat und einer Lösung von Einfach-Chloreisen, schüttelt, und nimmt das Oel mit einer Pipette aus der Flüssigkeit.

Das reine Bittermandelöl ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von 1,043 specif. Gewicht; es zeigt den bekannten Geruch der bitteren Mandeln, schmeckt brennend, ist aber nicht giftig (das rohe Bittermandelöl ist wegen seines Gehalts an Blausäure sehr giftig). Es siedet bei 180° C., destillirt aber mit Wasserdämpfen leicht. Es löst sich in 30 Thln. Wasser und mischt sich mit Alkohol oder Aether in jedem Verhältniss.

In Berührung mit Sauerstoffgas verwandelt es sich unter Aufnahme von 2 Aeq. Sauerstoff in Benzoësäure; durch die Einwirkung von trocknem Chlorgas erhält man daraus:

Chlorbenzoyl: $C_{14}H_5O_2Cl$.

847. Das Chlorbenzoyl lässt sich ausser durch Behandlung von Bittermandelöl mit Chlorgas, auch durch Vermischen von Benzoësäurehydrat und Fünffach-Chlorphosphor darstellen. Es entweicht hierbei zuerst Chlorwasserstoffsäure und beim Erwärmen geht anfangs Phosphoroxychlorid über; der Siedepunkt steigt hierbei allmälig, und sobald derselbe 196° C. beträgt, wechselt man die Vorlage und fängt das hierbei übergehende Chlorbenzoyl für sich auf.

Das Chlorbenzoyl ist eine farblose Flüssigkeit von 1,25 specif. Gewicht, die bei 196° C. siedet. Es entwickelt durchdringende die Augen angreifende Dämpfe. In Wasser sinkt es zu Boden, zersetzt sich aber damit bald in Benzoësäure und Chlorwasserstoffsäure:

$$C_{14}H_5O_2Cl + 2HO = HO . C_{14}H_5O_3 + HCl.$$

Das Chlorbenzoyl zersetzt sich mit den meisten Metallverbindungen in der Weise, dass das Chlor mit dem Metall in Verbindung tritt, während das Benzoyl die Stelle des Metalls einnimmt. Mit Bromkalium, Jodkalium, Schwefelkalium oder Cyanquecksilber erhält man Brombenzoyl, Jodbenzoyl, Schwefelbenzoyl oder Cyanbenzoyl; z. B.:

$$C_{14}H_5O_2Cl + KJ = C_{14}H_5O_2J + KCl.$$

Wasserfreie Benzoësäure: $C_{14}H_5O_3$.

848. Erwärmt man Chlorbenzoyl mit benzoësaurem Kali, so entsteht Chlorkalium und wasserfreie Benzoësäure: $C_{14}H_5O_2Cl + KO . C_{14}H_5O_3 = KCl + 2(C_{14}H_5O_3)$. Durch Behandeln der erkalteten Masse mit kaltem Wasser zieht man das Chlorkalium aus, und krystallisirt die hinterbleibende Benzoësäure aus warmem Alkohol um. Sie krystallisirt beim Erkalten in farblosen schiefen Prismen aus der Lösung. In Wasser ist sie unlöslich; in Alkohol und Aether löst sie sich zu vollkommen neutralen Flüssigkeiten. Sie schmilzt bei 43° C. und destillirt ohne Zersetzung bei 310° C. Durch kochendes Wasser wird sie allmälig in Benzoësäurehydrat verwandelt.

Benzoë-Essigsäure: $C_{14}H_5O_3 + C_4H_3O_3$.

849. Die Benzoë-Essigsäure lässt sich durch Behandlung von essigsaurem Kali mit Chlorbenzoyl oder von benzoësaurem Kali mit Chloracetyl darstellen:

$$C_{14}H_5O_3 + KO + C_4H_3O_2Cl = KCl + C_{14}H_5O_3 + C_4H_3O_3.$$

Die Einwirkung ist hierbei sehr heftig und es entsteht eine syrupartige Masse, die nach dem Erkalten mit kaltem Wasser behandelt wird, um das Chlorkalium zu entfernen. Die wasserfreie Benzoë-Essigsäure hinterbleibt als ein schweres, neutral reagirendes Oel. Durch kochendes Wasser wird sie langsam in Benzoësäurehydrat und Essigsäurehydrat verwandelt.

850. Die Benzoësäure liefert noch viele andere Verwandlungsproducte; man kann in derselben 1 oder 2 Aeq. Wasserstoff durch Chlor oder Untersalpetersäure substituiren, wodurch neue, der Benzoësäure übrigens ähnliche Säuren entstehen.

Durch Zerlegung des Radicals der Benzoësäure entsteht zunächst das Radical Phenyl, $C_{12}H_5$. Am leichtesten erhält man aus ihr den Phenylwasserstoff, $C_{12}H_5 + H$, oder das

Benzol: $C_{12}H_6$.

851. Erhitzt man Benzoësäure mit ihrem dreifachen Gewicht Kalkhydrat, so destillirt das Benzol (Benzin) (800.) als eine farblose Flüssigkeit über, welche bei 0° fest wird und bei 80° C. siedet. Ihr specif. Gewicht ist 0,85. Das Benzol findet sich auch unter den Producten der bei schwacher Glühhitze bewirkten Zersetzung der Fette und der Steinkohlen. Der Wasserstoff des Benzols lässt sich zum Theil durch andere Stoffe vertreten: man kennt das Trichlorbenzol, $C_{12}\begin{matrix}H_3\\Cl_3\end{matrix}\Big\}$; mit wasserfreier Schwefelsäure erhält man Sulfobenzid, $C_{12}\begin{matrix}H_5\\SO_2\end{matrix}\Big\}$ (792.), mit Salpetersäure: Nitrobenzol, $C_{12}\begin{matrix}H_5\\NO_4\end{matrix}\Big\}$. Letzteres ist eine ölartige Flüssigkeit von süssem Geschmack und bittermandelartigem Geruch, die in der Parfümerie unter dem Namen *Essence de Mirban* Anwendung gefunden hat.

Phenylsäure: $C_{12}H_6O_2$.

852. Die Phensäure, $HO \cdot C_{12}H_5O$, auch Phenylsäure genannt, weil man in ihr das Radical Phenyl, $C_{12}H_5$, annimmt, ist eine der schwächsten Säuren, und von den meisten anderen organischen Säuren dadurch unterschieden, dass sie im Hydratzustande nur 2 Aeq. Sauerstoff enthält. Sie entsteht bei der trocknen Destillation verschiedener Stoffe (z. B. von Salicin

mit Kalk) und kommt jetzt im Handel unter dem falschen Namen Kreosot vor.

Man gewinnt die Phensäure gewöhnlich aus den bei der Leuchtgasbereitung abfallenden Brandölen. Man vermischt diese mit Kali und destillirt die nicht sauren Oele ab. Der Rückstand wird mit Säuren zerlegt, und die Phensäure durch Destillation erhalten.

Die Phensäure ist bei gewöhnlicher Temperatur eine farblose Flüssigkeit von 1,065 specif. Gewicht, erstarrt aber bei $+ 8^0$ C. in langen, weissen Krystallnadeln, die erst bei 34^0 C. schmelzen und bei 187^0 C. sieden. Sie besitzt einen dem Kreosot ähnlichen Geruch, löst sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Mit den Alkalien verbindet sie sich zu krystallisirbaren Salzen, treibt aber die Kohlensäure nicht aus ihren Salzen aus. Sie coagulirt Eiweiss und geht damit eine der Fäulniss nicht fähige Verbindung ein. Mit Chlorwasserstoffsäure getränktes Tannenholz färbt sie blau. Die Phensäure liefert mit Chlor, Brom und Salpetersäure eine Reihe von Substitutionsproducten (788.), welche den Charakter von Säuren in weit höherem Maasse als sie selbst besitzen.

Mehrbasische Säuren.

Säuren der allgemeinen Formel: $C_{2n} H_{2n-2} O_8$.

853. Die homologen Säuren der Reihe, welche durch obige Formel sich darstellen lässt, enthalten sämmtlich 2 Aeq. durch Basen vertretbares Wasser, so dass ihre rationelle Formel $2\,HO \,.\, C_{2n} H_{2n-4} O_6$ geschrieben wird. Sie zeigen grosse Uebereinstimmung in ihren Eigenschaften, und entstehen (mit Ausnahme der Fettsäure) gemeinschaftlich aus Oelsäure und den meisten Fetten bei der Behandlung mit Salpetersäure, wobei sie, weil sie erst in hoher Temperatur flüchtig sind, in der Retorte, in welcher man die Oxydation mit Salpetersäure vornimmt, zurückbleiben, während die gleichzeitig entstehenden

flüchtigen, fetten Säuren (817.) überdestilliren. Einzelne Säuren dieser Reihe lassen sich aus verschiedenen anderen organischen Stoffen gewinnen.

Diese Säuren sind sämmtlich krystallisirbar, in Wasser, Alkohol und Aether löslich; beim Erwärmen schmelzen sie erst über 100^0 C. und verflüchtigen sich in höherer Temperatur in erstickenden Dämpfen. Sie sublimiren hierbei theils ohne Veränderung, theils unter Verlust von 2 Aeq. Wasser, welches sie beim Zusammenkommen mit Wasser wieder aufnehmen.

Man kennt folgende Glieder dieser Reihe *):

Bernsteinsäure	$2HO . C_8 H_4 O_6$
Brenzweinsäure (Lipinsäure)	$2HO . C_{10} H_6 O_6$
Adipinsäure	$2HO . C_{12} H_8 O_6$
Pimelinsäure	$2HO . C_{14} H_{10} O_6$
Korksäure	$2HO . C_{16} H_{12} O_6$
Lepargylsäure	$2HO . C_{18} H_{14} O_6$
Fettsäure (Brenzölsäure) . . .	$2HO . C_{20} H_{16} O_6$.

Wir werden nur ein Glied dieser Reihe näher beschreiben, nämlich die

Bernsteinsäure: $2HO . C_8 H_4 O_6$.

854. Diese Säure findet sich im Bernstein, dem Wermuth und zuweilen im thierischen Körper fertig gebildet; sie entsteht bei der Gährung mancher organischen Säuren, z. B. der Aepfelsäure, sowie bei der Oxydation der fetten Säuren, selbst der Buttersäure. Sie entsteht auch aus Aepfelsäure und Weinsäure durch Reduction, wenn diese nämlich mit Jodwasserstoff erhitzt werden.

Man stellt sie entweder durch Erhitzen von Bernstein in eisernen Retorten dar, wobei sie sich verflüchtigt und durch Abdampfen des Destillats in gelb gefärbten Krystallen erhalten wird, welche durch Behandlung mit Salpetersäure entfärbt werden; oder man gewinnt sie durch Gährung des äpfelsauren Kalkes. Aepfelsaurer Kalk wird mit Wasser und faulem Käse drei Tage lang bei 30 bis 40^0 C. stehen gelassen, wobei er sich in ein Gemenge von bernsteinsaurem und kohlensaurem Kalk verwandelt, welches durch Schwefelsäure in der Wärme zer-

*) Die Oxalsäure, $HO . C_2 O_3$, gehört, wenn man sie als zweibasische Säure betrachtet, $2HO . C_4 O_6$, derselben Reihe an.

setzt wird. Die Bernsteinsäure löst sich auf und wird durch Abdampfen in Krystallen gewonnen.

Diese Krystalle sind farblose, rechtwinklige Prismen, in 25 Thln. kaltem und 3 Thln. kochendem Wasser löslich. Sie sublimiren beim Erhitzen auf 120 bis 130° C. unter Verlust von Wasser und gehen bei wiederholter Destillation vollständig in wasserfreie Bernsteinsäure über.

Die wasserhaltige Säure schmilzt bei 180° C. und siedet bei 235° C.; die wasserfreie Säure schmilzt bei 145° C. und siedet bei 250° C.

Die Bernsteinsäure bildet mit den Alkalien zwei Reihen von Salzen: neutrale Salze, $2\,MO\,.\,C_8H_4O_6$, und zweifachsaure Salze, $MO\,.\,HO\,.\,C_8H_4O_6$. Die Salze der Alkalien lösen sich leicht in Wasser, die der Erdalkalien sind schwer löslich.

Durch Behandlung mit Brom in der Wärme erhält man daraus zwei Substitutionsproducte: $C_8H_5BrO_8$ und $C_8H_4Br_2O_8$.

Säuren der allgemeinen Formel: $C_nH_nO_6$.

855. Man kennt von dieser Reihe homologer Säuren bis jetzt nur wenige Glieder; sie enthalten 2 Aeq. basisches Wasser, welches ihnen in der Wärme entzogen werden kann.

Nur das eine Aequivalent Wasser lässt sich übrigens mit Leichtigkeit durch Metalloxyde ersetzen.

Glycolsäure	$2HO\,.\,C_4H_2O_4$
Milchsäure	$2HO\,.\,C_6H_4O_4$
Butylmilchsäure . .	$2HO\,.\,C_8H_6O_4$
Leucinsäure	$2HO\,.\,C_{12}H_{10}O_4$.

Genauer untersucht ist die

Milchsäure: $HO\,.\,C_6H_5O_5$.

856. Diese Säure findet sich in der Flüssigkeit der thierischen Muskeln, im Magensaft und in der sauren Milch; sie entsteht bei der Gährung des Zuckers unter gewissen Umständen.

In reichlicher Menge lässt sich die Milchsäure aus Zucker darstellen, indem man denselben mit faulem Käse, geschlämmter Kreide und Wasser bei 30 bis 35° C. einige Tage stehen lässt. Die Flüssigkeit gesteht hierbei zu einer festen Masse

von milchsaurem Kalk, den man auspresst, aus kochendem Wasser umkrystallisirt und zuletzt durch Schwefelsäure zerlegt. Die freie Milchsäure sättigt man mit Zinkoxyd, und erhält hierdurch schwer lösliches milchsaures Zinkoxyd, welches bei der Behandlung mit Schwefelwasserstoff freie Milchsäure liefert. Die in Wasser gelöste Milchsäure wird durch Abdampfen für sich erhalten.

Die Milchsäure ist eine farblose, syrupdicke Flüssigkeit von stark saurem Geschmack; specif. Gewicht = 1,215. Sie löst sich in Wasser, Alkohol und Aether in jedem Verhältniss auf. Beim Erhitzen verflüchtigt sie sich nur zum kleinsten Theil und verwandelt sich bei 130° C. in eine feste, weisse Masse von wasserfreier Milchsäure, $C_6H_5O_5$, welche, mit Wasser zusammengebracht, allmälig wieder in Milchsäurehydrat übergeht. Bei stärkerem Erhitzen tritt auch noch das zweite Atom Wasser aus, und es sublimirt Lactid, $C_6H_4O_4$, welches mit Wasser ebenfalls wieder Milchsäure liefert.

Die milchsauren Salze sind fast sämmtlich in Wasser löslich, am schwersten löslich ist das Zinkoxydsalz. Die in der Fleischflüssigkeit enthaltene Milchsäure liefert Salze, welche in ihren Eigenschaften verschieden sind, von denen der aus Zucker dargestellten Säure, so dass beide Säuren als isomere Modificationen betrachtet werden müssen. Durch Erhitzen auf 130° C. verwandelt sich die Fleischmilchsäure in wasserfreie Milchsäure, welche durch Kochen mit Wasser in gewöhnliche Milchsäure verwandelt wird.

Einzeln stehende organische Säuren.

857. Wir werden nun noch drei stickstofffreie organische Säuren beschreiben, welche isolirt dastehen, und deren homologe Säuren man noch nicht kennt. Zwei von diesen Säuren, die Aepfelsäure und die Weinsäure, sind zweibasische Säuren; sie sättigen also in einem Molekül 2 Aeq. Basis.

Aepfelsäure: $C_8H_6O_{10}$.

858. Die Aepfelsäure, deren rationelle Formel $2HO . C_8H_4O_8$ geschrieben wird, kommt in vielen Pflanzen, namentlich in sauren Aepfeln, den Stachelbeeren, den Vogelbeeren (*Sorbus aucuparia*) u. s. w. vor.

Man stellt sie aus dem Vogelbeersaft dar; man neutralisirt denselben sorgfältig mit Kalk, und erhitzt ihn zum Kochen, wodurch der neutrale äpfelsaure Kalk sich abscheidet. Dieses Kalksalz trägt man in verdünnte Salpetersäure, und erhält beim Erkalten sauren äpfelsauren Kalk in grossen Krystallen, welche wieder gelöst und mit essigsaurem Bleioxyd gefällt werden. Das äpfelsaure Bleioxyd wird endlich mit Schwefelwasserstoff zersetzt, und die in Wasser gelöste Aepfelsäure durch Abdampfen erhalten.

Die Aepfelsäure krystallisirt schwierig in blumenkohlartigen Massen; sie ist in Wasser und Alkohol löslich und schmeckt stark sauer. Beim Erhitzen wird sie zersetzt.

Die Aepfelsäure bildet mit den Basen sehr verschiedenartige Salze, hauptsächlich aber neutrale Salze: $2\,MO\,.\,C_8H_4O_8$, in welchen die 2 Aeq. Wasser der Säure durch 2 Aeq. Metalloxyd ersetzt sind, und zweifach-saure Salze: $MO\,.\,HO\,.\,C_8H_4O_8$, worin nur 1 Aeq. Wasser durch 1 Aeq. Metalloxyd vertreten ist.

Die Aepfelsäure verwandelt sich beim Erhitzen auf 150° C. unter Verlust von 2 Aeq. Wasser in Fumarsäurehydrat, $2\,HO\,.\,C_8H_2O_6$; dieselbe Säure findet sich in der Natur in verschiedenen Pflanzen (*Fumaria officinalis*, *Glaucium* und dem isländischen Moos). Diese Säure krystallisirt in glimmerartigen Schuppen und ist in Wasser schwer löslich. Beim Erhitzen auf 200° C. verflüchtigt sie sich, verwandelt sich aber dabei ohne Veränderung der Zusammensetzung in Maleïnsäure, die in Wasser leicht löslich ist.

Beim Erhitzen mit einer concentrirten Lösung von Jodwasserstoffsäure verwandelt sich die Aepfelsäure in Bernsteinsäure, während gleichzeitig Jod abgeschieden wird:

$$C_8H_6O_{10} + 2\,HJ = C_8H_6O_8 + 2\,HO + 2\,J.$$

Umgekehrt erhält man aus der Brombernsteinsäure durch Kochen mit Silberoxyd und Wasser Aepfelsäure:

$$C_8H_5BrO_8 + AgO + HO = C_8H_6O_{10} + AgBr.$$

Weinsäure: $C_8H_6O_{12}$.

859. Die Weinsäure, $2\,HO\,.\,C_8H_4O_{10}$, kommt in verschiedenen Früchten, namentlich den Trauben, vor. Sie entsteht in kleiner Menge bei der Behandlung von Gummi oder Milchzucker mit überschüssiger Salpetersäure. Man stellt sie aus dem Weinstein dar, welcher sich bei dem Lagern junger Weine als eine dicke Kruste an die Fässer absetzt. Der Weinstein besteht hauptsächlich aus zweifach-weinsaurem Kali und

weinsaurem Kalk, welche in dem Rebensafte gelöst waren, in der nach der Gährung alkoholhaltigen Flüssigkeit aber nicht mehr löslich sind und sich allmälig abscheiden. Der Weinstein wird durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser unter Zusatz von Thierkohle gereinigt und heisst hierauf Weinsteinrahm. Dieser wird mit kohlensaurem Kalk gekocht, wobei weinsaurer Kalk niederfällt und einfach-weinsaures Kali gelöst bleibt, welches man durch Zusatz von Chlorcalcium gleichfalls in unlöslichen weinsauren Kalk verwandelt. Der weinsaure Kalk wird mit Schwefelsäure zerlegt, und die gelöste Weinsäure durch Eindampfen und Erkalten der Lösung in Krystallen erhalten.

Die Weinsäure krystallisirt in farblosen, schief vierseitigen Prismen, schmeckt sauer und etwas bitter, und ist leicht in Wasser, schwerer in Alkohol löslich.

Die Weinsäure erleidet in der Hitze einige bemerkenswerthe Veränderungen.

Erhitzt man die Weinsäure auf 160⁰ bis 170⁰ C., so schmilzt sie und verwandelt sich in isomere Säuren; erhitzt man dagegen stärker, bis sie sich aufbläht und Wasser verliert, so entsteht die Tartrelsäure, $HO \cdot C_8H_3O_9$, welche aus der Weinsäure unter Verlust von 2 Aeq. Wasser entstanden ist, und nur noch 1 Aeq. Basis sättigt. Bei längerem Erhitzen auf 180^0 C. entsteht dagegen aus dem Weinsäurehydrat wasserfreie Weinsäure, $C_8H_4O_{10}$, welche ein in Wasser unlösliches weisses Pulver bildet. Alle diese Säuren gehen beim Kochen mit Wasser wieder in gewöhnliche Weinsäure über.

Die Weinsäure geht beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure in Bernsteinsäure (unter Abscheidung von Jod) über:

$$C_8H_6O_{12} + 4\,HJ = C_8H_6O_8 + 4\,HO + 4\,J.$$

Die Dibrombernsteinsäure verwandelt sich dagegen beim Kochen mit Wasser und Silberoxyd in Weinsäure:

$$C_8H_4Br_2O_8 + 2\,AgO + 2\,HO = C_8H_6O_{12} + 2\,AgBr.$$

860. Die Weinsäure bildet mit den Basen neutrale, $2\,MO \cdot C_8H_4O_{10}$, und zweifach-saure Salze, $MO \cdot HO \cdot C_8H_4O_{10}$.

Die weinsauren Salze haben zum Theil eine bedeutende Anwendung in den Gewerben und der Medicin gefunden. Es gehört hierzu das zweifach-weinsaure Kali (Weinstein), $KO \cdot HO \cdot C_8H_4O_{10}$, dessen Gewinnung und Reinigung oben erwähnt wurde, und das weinsaure Antimonoxyd-Kali (Brechweinstein), $KO \cdot SbO_3 \cdot C_8H_4O_{10} + HO$.

Der Brechweinstein wird durch Kochen des gereinigten

Weinsteins mit Antimonoxyd dargestellt, und scheidet sich beim Erkalten in farblosen Krystallen aus, welche in 14 Thln. kaltem Wasser sich lösen. Der Brechweinstein wirkt in geringen Gaben lebhaft brechenerregend; grössere Mengen wirken giftig.

Citronensäure: $C_{12}H_8O_{14}$.

861. Die Citronensäure ist eine dreibasische Säure von der Formel $3HO \cdot C_{12}H_5O_{11}$, in welcher 3 Aeq. Wasser durch 3 Aeq. Metalloxyd ersetzt werden können. Sie findet sich im freien Zustande in den Citronen und einigen anderen sauren Früchten, sowie in Verbindung mit Basen in den Knollen von *Helianthus tuberosus*, der Krappwurzel und anderen Wurzeln.

Man gewinnt sie im Grossen aus dem Citronensaft; man sättigt denselben kochend mit kohlensaurem Kalk, sammelt den niederfallenden citronensauren Kalk und zerlegt ihn durch verdünnte Schwefelsäure. Die Citronensäure wird hierdurch in Lösung erhalten und beim Eindampfen derselben krystallisirt sie in grossen wasserhellen Säulen, die 2 Aeq. Krystallwasser enthalten, $C_{12}H_8O_{14} + 2HO$. Bei 100° C. verlieren diese sämmtliches Krystallwasser. Die Säure ist in Wasser und Weingeist leicht löslich, nicht in Aether. Sie schmeckt stark, aber angenehm sauer. Mit den Basen bildet sie drei Salzreihen, indem 1, 2 oder 3 Aeq. des Hydratwassers der Säure durch Metalloxyd ersetzt werden. Von den neutralen Salzen sind hauptsächlich die Alkalisalze in Wasser löslich; die sauren Salze lösen sich fast alle in Wasser.

Durch Erhitzen verwandelt sich die Citronensäure unter Entwickelung von 2 Aeq. Wasser zuerst in Aconitsäure, $3HO \cdot C_{12}H_3O_9$, eine Säure, die in verschiedenen Pflanzen (*Aconitum*, *Equisetum*) fertig gebildet ist. Bei stärkerem Erhitzen der Citronensäure geht die anfangs entstandene Aconitsäure unter Entwickelung von Kohlensäure in Citrakonsäure und Itakonsäure über, zwei isomere, nach der Formel $2HO \cdot C_{10}H_4O_6$ zusammengesetzte Säuren. Diese Zersetzung geschieht nach der Gleichung:

$$C_{12}H_8O_{14} = 2HO + 2CO_2 + C_{10}H_6O_8.$$

862. Unter den stickstoffhaltigen Säuren sind noch zwei Säuren von besonderer Wichtigkeit, sowohl wegen ihres häufigen Vorkommens, als auch wegen der merkwürdigen und zahlreichen Producte, die man aus ihnen dargestellt hat. Es sind dies die Hippursäure und die Harnsäure.

Hippursäure: $C_{18}H_9NO_6$.

863. Die Hippursäure, $HO \cdot C_{18}H_8NO_5$, kommt in dem Harn der grasfressenden Säugethiere und in geringer Menge in dem Menschenharn vor. Man gewinnt sie am besten aus frischem Pferdeharn, den man mit Kalkmilch versetzt, zum Sieden erhitzt, von dem Niederschlag abfiltrirt, und nachdem man vorher genau mit Chlorwasserstoffsäure neutralisirt hat, auf ein kleines Volum eindampft. Auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure scheidet sich die Hippursäure in schwach gelb gefärbten Krystallen ab, welche durch Behandlung mit Thierkohle leicht farblos erhalten werden.

Die Hippursäure krystallisirt in gestreiften vierseitigen Nadeln, löst sich in kochendem Wasser leicht auf, scheidet sich aber beim Erkalten grösstentheils wieder ab. Sie löst sich leicht in Alkohol, aber nur wenig in Aether. Beim Erhitzen schmilzt sie und zersetzt sich unter Schwärzung.

Die Salze der Hippursäure mit Alkalien und Erdalkalien sind fast alle in Wasser und in Alkohol löslich. Ihre allgemeine Formel ist $MO \cdot C_{18}H_8NO_5$.

Die Hippursäure ist eine gepaarte Verbindung von Benzoësäure mit einem stickstoffhaltigen Körper, welcher durch Aufnahme der Elemente des Wassers in Glycocoll übergeht. Die Spaltung der Hippursäure in Benzoësäure und Glycocoll geschieht beim Kochen sowohl mit Säuren, als auch mit Alkalien. Wir haben schon (792.) die Zersetzungsgleichung angegeben.

Geniesst man Benzoësäure, so geht diese im menschlichen Körper in Hippursäure über, welche in dem Harn ausgeschieden wird.

Harnsäure: $C_{10}H_4N_4O_6$.

864. Die Harnsäure ist eine zweibasische Säure, deren rationelle Formel $2HO \cdot C_{10}H_2N_4O_4$ geschrieben wird. Sie findet sich im Harn aller Fleischfresser, in grosser Menge in den Schlangenexcrementen und manchen Harnsteinen; man stellt sie leicht aus den Schlangenexcrementen dar, indem man diese in kochendem Kali löst und durch Einleiten von Kohlensäure zweifach-harnsaures Kali fällt, welches mit kaltem Wasser gewaschen, in Kali gelöst und mit Chlorwasserstoffsäure zersetzt wird.

Die Harnsäure scheidet sich hierbei als ein weisses, lockeres, aus feinen Krystallen bestehendes Pulver ab. Sie röthet feuchtes Lackmuspapier und löst sich in etwa 1800 Thln. kochendem und 14000 Thln. kaltem Wasser. Die Harnsäure ist eine sehr schwache Säure, welche nur schwierig die kohlensauren Salze zersetzt. Sie bildet zwei Reihen von Salzen:

Neutrale harnsaure Salze $2\,MO\,.\,C_{10}H_2N_4O_4$;

Zweifach-harnsaure Salze $MO\,.\,HO\,.\,C_{10}H_2N_4O_4$;

die ersteren reagiren alkalisch und werden schon durch Kohlensäure in die zweiten verwandelt. Nur die neutralen Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich, alle anderen Salze sind schwer löslich oder unlöslich.

Die Harnsäure zersetzt sich beim Erhitzen unter Schwärzung und liefert dabei viel kohlensaures Ammoniak, Cyanwasserstoffsäure und ein Sublimat von Harnstoff und Cyamelid.

II. Alkohole und deren Verwandlungsproducte.

865. Eine sehr wichtige Classe von organischen Körpern, als deren Typus man den bei der Gährung des Zuckers entstehenden Wein-Alkohol betrachten kann, bezeichnet man mit dem Namen Alkohole. Sie enthalten nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, und verhalten sich neutral gegen Lackmustinctur; im Dampfzustande nimmt 1 Molekül derselben 4 Volume ein.

Sie sind Hydrate organischer Oxyde; das in ihnen gebundene Wasser kann ihnen entzogen werden, wodurch das organische Oxyd, Aether genannt, für sich erhalten wird. Das Wasser kann ferner durch Metalloxyde oder durch wasserfreie Säuren ersetzt werden; in letzterem Falle entsteht eine zusammengesetzte Aetherart.

Am besten sind die Alkohole durch die Eigenschaft charakterisirt, durch Verlust von 2 Aeq. Wasserstoff und Aufnahme von 2 Aeq. Sauerstoff in eine organische Säure überzugehen. Jedem Alkohol entspricht hiernach eine organische Säure. Es geschieht dies nicht immer gleichzeitig; man kann dem Alkohol zuerst 2 Aeq. Wasserstoff wegnehmen, wodurch man die

sogenannten **Aldehyde** erhält; durch die Aufnahme von 2 Aeq. Sauerstoff verwandelt sich der Aldehyd in eine Säure.

Diese Gruppe organischer Körper, von welcher jetzt viele Glieder bekannt sind, zeigt unter einander so grosse Aehnlichkeit, dass man nur das Verhalten eines einzigen Gliedes derselben zu kennen braucht, um damit auch das allgemeine Verhalten der übrigen zu wissen. Wir wollen daher die Verwandlungen der Alkohole nur an dem Aethyl-Alkohol näher betrachten.

Die bis jetzt bekannten Alkohole gehören grösstentheils einer einzigen Reihe an, welche der Reihe der fetten Säuren (816.) entspricht, nämlich:

Methyl-Alkohol (Holzgeist) . . .	$HO . C_2 H_3 O$
Aethyl-Alkohol (Weingeist) . .	$HO . C_4 H_5 O$
Propyl-Alkohol	$HO . C_6 H_7 O$
Butyl-Alkohol	$HO . C_8 H_9 O$
Amyl-Alkohol (Kartoffelfuselöl)	$HO . C_{10} H_{11} O$
Capronyl-Alkohol	$HO . C_{12} H_{13} O$
Capryl-Alkohol	$HO . C_{16} H_{17} O$
Cetyl-Alkohol (Aethal)	$HO . C_{32} H_{33} O$
Cerotyl-Alkohol	$HO . C_{54} H_{55} O$
Melissyl-Alkohol	$HO . C_{60} H_{61} O$.

Ausser der obigen Reihe von Alkoholen, welche der Reihe der fetten Säuren (816.) entsprechen, in welche sie durch Oxydation übergeführt werden, kennt man noch folgende **einatomige** Alkohole:

Benzoë-Alkohol, $C_{14} H_8 O_2$,	entsprechend d.	Benzoësäure, $C_{14} H_6 O_4$,
Zimmt-Alkohol, $C_{18} H_{10} O_2$,	» »	Zimmtsäure, $C_{18} H_8 O_4$,
Cumin-Alkohol, $C_{20} H_{14} O_2$,	» »	Cuminsäure, $C_{20} H_{12} O_4$,
Allyl-Alkohol, $C_6 H_6 O_2$,	» »	Acrylsäure, $C_6 H_4 O_4$.

Von den **zweiatomigen** Alkoholen kennt man jetzt:

Aethylen-Alkohol	$2 HO . C_4 H_4 O_2$
Propylen-Alkohol	$2 HO . C_6 H_6 O_2$
Butylen-Alkohol	$2 HO . C_8 H_8 O_2$
Amylen-Alkohol	$2 HO . C_{10} H_{10} O_2$.

Von **dreiatomigen** Alkoholen ist nur das **Glycerin**, $3 HO . C_6 H_5 O_3$, bekannt.

Methyloxydhydrat (Holzgeist): $C_2H_4O_2$.

866. Das Methyloxydhydrat, $HO \cdot C_2H_3O$, entsteht bei der trocknen Destillation verschiedener organischer Stoffe und wird bei der Verkohlung des Holzes in eisernen Cylindern in grosser Menge gewonnen. Andere Verbindungen des Methyls (C_2H_3) finden sich fertig gebildet in der Natur; das Gaultheriaöl z. B. ist eine Verbindung von Salicylsäure mit Methyloxyd.

Man stellt das reine Methyloxydhydrat aus dem käuflichen Holzgeist dar, indem man ihn mit Chlorcalcium zusammenbringt und destillirt. Das Methyloxydhydrat wird hierbei von dem Chlorcalcium zurückgehalten, während alle übrigen Beimengungen sich verflüchtigen; setzt man hierauf Wasser zu, so scheidet dieses das Methyloxydhydrat ab, welches bei abermaliger Destillation übergeht, und durch Aetzkalk entwässert wird.

Das Methyloxydhydrat ist eine farblose, dünne Flüssigkeit von 0,814 specif. Gewicht bei $+ 4^0$ C.; es siedet bei $60{,}5^0$ C. und mischt sich mit Wasser in allen Verhältnissen. Es ist leicht entzündlich und brennt mit blassblauer Flamme.

Aethyloxydhydrat (Weingeist): $C_4H_6O_2$.

867. Der Weingeist, auch vorzugsweise Alkohol genannt, entsteht hauptsächlich durch Gährung des Traubenzuckers, doch hat man ihn auch aus ölbildendem Gas (223.) dargestellt, sowie durch Zersetzung anderer Aethylverbindungen. Der Traubenzucker ($C_{12}H_{12}O_{12}$) verwandelt sich in Berührung mit Hefe und Wasser bei mittlerer Temperatur in Alkohol und Kohlensäure, nach der Gleichung:

$$C_{12}H_{12}O_{12} = 2\,(C_4H_6O_2) + 4\,CO_2.$$

Die Kohlensäure entweicht in Gasblasen, der Alkohol bleibt mit dem Wasser vermengt, und da er flüchtiger als letzteres ist, so kann er durch theilweise Destillation zum grossen Theil

von ihm befreit werden. Das durch wiederholte Rectificationen erhaltene Product enthält noch 10 bis 15 Proc. Wasser, welche ihm durch kohlensaures Kali oder Aetzkalk und abermalige Destillation entzogen werden können, wodurch der absolute (wasserfreie) Alkohol gewonnen wird.

Der Alkohol ist farblos, dünnflüssig, von angenehmem Geruch und brennendem Geschmack; sein specif. Gewicht ist 0,8095 bei 4° C., sein Siedepunkt 78,4° C. Er wird bei — 90° C. noch nicht fest.

Er lässt sich mit Wasser in jedem Verhältniss mischen und zieht beim Stehen an der Luft Wasser an. Die Mischungen von Alkohol und Wasser besitzen ein um so grösseres specifisches Gewicht, je mehr Wasser sie enthalten, so dass man aus ihrem specifischen Gewicht den Gehalt an Alkohol ermitteln kann; dies geschieht stets bei dem Branntwein, Weingeist u. s. w.

Der Alkohol verbrennt an der Luft mit wenig leuchtender Flamme, ohne Russ abzusetzen.

868. Der Alkohol ist das Hydrat eines organischen Oxyds (C_4H_5O), dessen Radical (C_4H_5) man Aethyl nennt. Man kennt das Aethyl für sich, sowie eine grosse Anzahl Verbindungen desselben. Wir bezeichnen, der Kürze halber, das Aethyl (C_4H_5) mit Ae und führen von den zahlreichen Aethylverbindungen folgende an:

Rationelle Bezeichnung.		Gewöhnliche Benennung.
Aethyl	Ae	
Aethyloxyd	AeO	Aether
Aethyloxydhydrat	AeO + HO	Alkohol.
Aethylwasserstoff	AeH	
Chloräthyl	AeCl	Salzäther.
Bromäthyl	AeBr	
Jodäthyl	AeJ	
Cyanäthyl	AeCy	
Schwefeläthyl	AeS	
Schwefelwasserstoff-Schwefeläthyl	AeS + HS	Mercaptan.
Salpetrigsaures Aethyloxyd	$AeO . NO_3$	Salpeteräther.
Schwefelsaures Aethyloxyd	$AeO . SO_3$	
Ameisensaures Aethyloxyd	$AeO . C_2HO_3$	Ameisenäther.

Rationelle Bezeichnung.		Gewöhnliche Benennung.
Zweifach-schwefelsaures Aethyloxyd .	$AeO . SO_3 + HO . SO_3$	Aetherschwefelsäure.
Aethersulfokohlensäure	$AeO . CS_2 + HO . CS_2$	Xanthogensäure.
Aethylamin	AeH_2N	
Diäthylamin	Ae_2HN	
Triäthylamin	Ae_3N	
Teträthylammoniumoxyd	Ae_4NO	
Stibäthyl	Ae_3Sb	
Stibäthyliumoxyd . .	Ae_4SbO	
Stannäthyloxyd . . .	$AeSnO$	
Hydrargyräthyloxyd .	$AeHg_2O$.	

Einige dieser Aethylverbindungen werden wir nun genauer beschreiben.

Aethyl: C_4H_5.

869. Das in diesen Verbindungen enthaltene Radical Aethyl lässt sich durch Zersetzung von Chlor- oder Jodäthyl mit Metallen, z. B. durch Zink, indem man beide in einer zugeschmolzenen Röhre auf 150° C. erhitzt, darstellen; einfacher aber ist es, das Jodäthyl in einem über Quecksilber abgesperrten Kolben dem Sonnenlicht auszusetzen, wobei es in Aethyl und Jod zerfällt, welches letztere sich mit dem Quecksilber vereinigt.

Das Aethyl ist ein farbloses Gas, welches sich unter einem Druck von 2½ Atmosphären bei + 3° C. in eine leicht bewegliche Flüssigkeit verwandelt. Das Aethyl verbindet sich nicht unmittelbar mit den Metalloïden.

Aethyloxyd (Aether): C_4H_5O.

870. Man erhält das Aethyloxyd aus dem Alkohol (Aethyloxydhydrat), indem man denselben mit Schwefelsäure erhitzt. Man vermischt 1 Thl. Weingeist mit 1 bis 2 Thln. concentrirter Schwefelsäure, und erhitzt die Mischung in einer, mit gut gekühlter Vorlage versehenen Retorte zum Kochen, wobei Aether und Wasser übergehen. Man kann in die Retorte fortwährend Alkohol in einem sehr langsamen Strahl fliessen lassen, welcher in dem Maasse, als er zufliesst, in Aether und Wasser zerlegt wird. Diese Bildung von Aether

und Wasser aus Alkohol lässt sich leicht in folgender Weise erklären:

Die Schwefelsäure bildet beim Zusammenkommen mit Alkohol Aetherschwefelsäure, unter Abscheidung von Wasser, nach der Gleichung:

$$C_4H_6O_2 + 2(HO \,.\, SO_3) = C_4H_5O \,.\, HO \,.\, 2SO_3 + 2HO.$$

Kommt die Aetherschwefelsäure bei 140° C. mit Alkohol in Berührung, so zerlegt sie sich mit demselben wieder in Schwefelsäurehydrat und Aether nach der Gleichung:

$$HO \,.\, C_4H_5O + C_4H_5O \,.\, HO \,.\, 2SO_3 = 2(C_4H_5O) + 2(HO \,.\, SO_3).$$

Man sieht ein, dass, sobald der Aether sich verflüchtigt hat, wieder die ursprüngliche Menge von Schwefelsäure frei vorhanden ist, so dass auf Zusatz von Alkohol der Process in gleicher Weise sich fortsetzen lässt.

Der übergehende Aether wird durch Schütteln mit Wasser von Alkohol und durch Destillation über Kalk von Wasser befreit. Der reine Aether ist eine durchdringend riechende, wasserhelle, dünne Flüssigkeit von 0,7358 specif. Gewicht bei 0°. Er siedet bei 35° C. Er mischt sich mit Alkohol in jedem Verhältniss, löst sich aber erst in 10 Thln. Wasser auf. Er ist sehr leicht entzündlich und brennt mit etwas leuchtender und russender Flamme. Er löst etwas Schwefel, Phosphor, sowie viele andere Stoffe auf; für fette und flüchtige Oele ist er eines der besten Lösungsmittel.

Das Aequivalent des Aethers nimmt im Dampfzustand 2 Volume ein.

Bemerkenswerth ist sein Verhalten zum thierischen Organismus, indem seine Dämpfe beim Einathmen Besinnungslosigkeit und Empfindungslosigkeit bewirken.

Chloräthyl: C_4H_5Cl.

871. Die Chlorwasserstoffsäure setzt sich mit dem Alkohol in Chloräthyl und Wasser um:

$$C_4H_5O \,.\, HO + HCl = C_4H_5Cl + 2HO.$$

Damit diese Umwandlung vollständig sei, ist es nöthig, das frei werdende Wasser fortwährend wegzunehmen. Am besten stellt man das Chloräthyl durch Einleiten von trocknem Chlorwasserstoffgas in eine erwärmte Mischung von Alkohol und concentrirter Schwefelsäure dar, wobei das Chloräthyl sich verflüchtigt und, nachdem es durch lauwarmes Wasser von

beigemengtem Chlorwasserstoffgas befreit ist, in einer Kältemischung verdichtet wird.

Das Chloräthyl ist eine äusserst flüchtige, farblose Flüssigkeit von 0,874 specif. Gewicht. Es siedet bei + 11° C. Es lässt sich leicht entzünden und brennt mit grünlich gesäumter Flamme. Das Chloräthyl liefert 4 Volume Dampf.

Jodäthyl: C_4H_5J.

872. Zur Darstellung von Jodäthyl löst man Jod in absolutem Alkohol auf, bringt ein Stück Phosphor hinzu und wartet, bis eine Entfärbung stattgefunden hat, worauf man wieder Jod hinzusetzt, und so allmälig beträchtliche Mengen von Jod mit dem Aethyl verbindet. Durch Schütteln mit Wasser und Destillation reinigt man das Jodäthyl.

Jod und Phosphor bilden mit dem Wasser des Alkohols phosphorige Säure und Jodwasserstoffsäure (108.), welche letztere mit dem Aethyloxyd sich in Wasser und Jodäthyl umsetzt.

Das Jodäthyl ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von 1,946 specif. Gewicht bei 16° C.; es siedet bei 72° C. In Wasser ist es nur wenig löslich, in jedem Verhältniss mit Alkohol und Aether mischbar.

Stibäthyl: $C_{12}H_{15}Sb$.

873. Von den Verbindungen des Aethyls mit Metallen wollen wir die mit Antimon näher beschreiben.

Wenn man Jodäthyl mit Antimonkalium*) in einer Retorte zusammenbringt, so erwärmt sich die Mischung und das überschüssige Jodäthyl verflüchtigt sich. Erhitzt man hierauf den Rückstand, so destillirt Stibäthyl und wird durch Abkühlen als wasserhelle, dünne Flüssigkeit von 1,324 specif. Gewicht erhalten, die bei 158° C. siedet. Das Stibäthyl zeigt einen unangenehmen Geruch nach Zwiebeln; es raucht an der Luft, entzündet sich bald, und verbrennt mit weisser, leuchtender Flamme. In Weingeist und Aether ist es löslich, nicht in Wasser. Bei langsamem Zutritt von Luft zieht es Sauerstoff an und verwandelt sich in Stibäthyloxyd, $C_{12}H_{15}SbO_2 = 3(C_4H_5)SbO_2$; dasselbe ist eine zähe, unkrystallinische Masse; es bildet mit 1 oder 2 Aeq. Säure krystallisirbare Salze, z. B. $3(C_4H_5)SbO_2 . 2NO_5$ und $3(C_4H_5)SbO_2 . NO_5 + HO$.

*) Das Antimonkalium erhält man leicht durch Glühen von Brechweinstein in bedecktem Tiegel.

Das Stibäthyl vereinigt sich mit Jodäthyl zu einer krystallinischen Masse, dem Jodstibäthylium, $4(C_4H_5)SbJ$; es ist nämlich: $3(C_4H_5)Sb + C_4H_5J = 4(C_4H_5)SbJ$. Durch Silberoxyd kann man daraus das Jod abscheiden und durch Sauerstoff ersetzen, wodurch man das stark alkalische Stibäthyliumoxyd, $4(C_4H_5)SbO$, erhält, welches mit 1 Aeq. Säure neutrale Salze bildet.

Verbindungen des Aethyloxyds.

874. Das Aethyloxyd vereinigt sich mit Metalloxyden, mit Chlormetallen und mit Säuren. Bringt man zu Aethyloxydhydrat ein Stück Kalium, so bildet sich unter Entwickelung von Wasserstoffgas Aethyloxyd-Kali, $C_4H_5O . KO$.

Wichtiger sind die Verbindungen des Aethyloxyds mit Säuren, deren es zweierlei Arten, nämlich neutrale und saure, giebt. Denkt man sich diese Verbindungen aus Alkohol und dem Säurehydrat entstanden, so enthalten sie die Elemente von beiden unter Ausscheidung von 2 Aeq. Wasser für jedes Aeq. Alkohol. Die neutralen Aethyloxydverbindungen oder die sogenannten zusammengesetzten Aetherarten sind durch Vereinigung von 1 Aeq. Aethyloxyd mit 1 Aeq. Säure entstanden, die sauren Aethylverbindungen oder die Aethersäuren enthalten auf 1 Aeq. Aethyloxyd 2 oder mehr Aeq. Säure. Es giebt z. B. ein neutrales schwefelsaures Aethyloxyd, $C_4H_5O . SO_3$, und eine Aetherschwefelsäure, $HO . C_4H_5O . 2SO_3$.

Das Aethyloxyd verbindet sich mit den Säuren in vielen Fällen beim Erwärmen von Alkohol mit dem betreffenden Säurehydrat (besser noch der wasserfreien Säure) oder beim Einleiten von Chlorwasserstoffsäure in eine Lösung der Säure in Alkohol. Die neutralen Aetherarten sind meistens im Wasser unlöslich, ohne Zersetzung flüchtig, und nehmen im Dampfzustande 4 Volume ein; sie erleiden beim Zusammenkommen mit Salzen in alkoholischer Lösung keine doppelte Zersetzung, werden durch Säuren gewöhnlich nicht verändert, zerfallen aber beim Kochen mit Kali in Alkohol und die Säure, aus welcher sie entstanden sind. Die Aethersäuren sind gepaarte Säuren, in welchen das Aethyloxyd den Paarling bildet. Sättigt man dieselben mit Basen, so vereinigen sie sich damit, ohne dass das Aethyloxyd abgeschieden wird. Die gepaarte Säure sättigt indessen stets weniger Basis, als die darin enthaltene Säure im freien Zustande thun würde. Viele Aethersäuren zerfallen schon beim Kochen mit Wasser in Alkohol

saßa

saßa saßa saßa

und einfache Säuren, alle aber beim Erhitzen mit starker Kalilauge.

Wir wollen von jeder dieser beiden Classen einige Beispiele anführen.

Neutrale zusammengesetzte Aetherarten.

875. *Salpetrigsaures Aethyloxyd*, $C_4 H_5 O . N O_3$. Leitet man salpetrige Säure in Alkohol, so bildet sich sogleich der sogenannte Salpeteräther, welcher beim gelinden Erwärmen sich verflüchtigt und in einer Kältemischung verdichtet werden kann. Er bildet sich auch, aber gemengt mit anderen Producten, beim Erwärmen von Salpetersäure mit Alkohol. Es ist eine bei + 16° C. siedende, dünne Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Beim Zusammenbringen mit Kalihydrat zerfällt er in salpetrigsaures Kali und Alkohol.

876. *Essigsaures Aethyloxyd*, $C_4 H_5 O . C_4 H_3 O_3$, stellt man am besten durch Destillation von essigsaurem Natron mit einer Mischung von Alkohol und Schwefelsäure dar. Der hierbei erhaltene Essigäther ist eine farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch; er ist wenig löslich in Wasser und siedet bei 74° C., sein specif. Gewicht ist 0,907 bei 0° C.

Aethersäuren.

877. *Aetherschwefelsäure*: $HO . C_4 H_5 O . 2 SO_3$. Diese Säure bildet sich beim Vermischen concentrirter Schwefelsäure mit Alkohol (wobei Erwärmung stattfindet); man verdünnt die Mischung mit Wasser und neutralisirt zur Abscheidung der freien Schwefelsäure mit kohlensaurem Baryt. Es scheidet sich hierbei schwefelsaurer Baryt aus, aber der ätherschwefelsaure Baryt bleibt gelöst und wird durch Abdampfen in Krystallen erhalten. Durch Zersetzung dieses Barytsalzes mit Schwefelsäure kann man die Aetherschwefelsäure für sich darstellen, und erhält sie als farblose, ölartige, saure Flüssigkeit, welche beim Kochen mit Wasser in Alkohol und Schwefelsäure zerfällt.

Die ätherschwefelsauren Salze haben die allgemeine Formel: $MO . C_4 H_5 O . 2 SO_3$; sie sind sämmtlich in Wasser löslich und werden beim Kochen mit Wasser weniger leicht als die freie Säure zersetzt.

Beim Zusammenbringen von ätherschwefelsaurem Kali mit Cyankalium, Schwefelkalium oder mit Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium, cyansaurem Kali u. s. w. findet in der Wärme

eine doppelte Zersetzung statt, wobei einfach-schwefelsaures Kali gebildet wird, während das Aethyl die Stelle des Kaliums in der betreffenden Kaliumverbindung einnimmt. Die Zersetzung mit Cyankalium wird z. B. durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$KO . C_4H_5O . 2SO_3 + KCy = 2(KO . SO_3) + C_4H_5Cy.$$

Das hierbei erhaltene Cyanäthyl ist mit dem durch Erhitzen von propionsaurem Ammoniak mit wasserfreier Phosphorsäure darzustellenden Nitril der Propionsäure identisch.

878. *Aetherweinsäure*, $HO . C_4H_5O . C_8H_4O_{10}$, bildet sich beim Erwärmen einer Lösung von Weinsäure in Alkohol; beim Verdunsten der Lösung krystallisirt die Säure in langen, rhombischen Prismen. Diese Säure bildet mit 1 Aeq. Metalloxyd lösliche, krystallisirbare Salze.

879. *Xanthogensäure* (Aethyloxyd-Sulfokohlensäure): $HO . C_4H_5O . 2CS_2$. Vermischt man eine Lösung von Kalihydrat in Alkohol mit Schwefelkohlenstoff, so scheiden sich sogleich farblose, seideglänzende Nadeln von xanthogensaurem Kali, $KO . C_4H_5O . 2CS_2$, ab. Dieses Salz löst sich in Wasser auf, und durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure fällt die Xanthogensäure in Gestalt einer farblosen, ölartigen Flüssigkeit nieder. Beim Erwärmen zerlegt sie sich leicht in Alkohol und Schwefelkohlenstoff. Durch doppelte Zersetzung kann man leicht aus dem Kalisalz andere xanthogensaure Salze darstellen; Kupferoxydsalze geben damit einen gelben, flockigen Niederschlag (daher der Name der Säure).

Verwandlungen der Aethylverbindungen.

880. Die Aethylverbindungen gehen leicht unter Verlust von 2 Aeq. Wasserstoff in Acetylverbindungen über. Dies geschieht durch Einwirkung oxydirender Stoffe, durch Chlor oder Brom. Oxydirend wirkende Stoffe verwandeln den Alkohol zuerst in Aldehyd, $C_4H_4O_2$, später in Essigsäure. Leitet man Chlorgas in Aethyloxyd, so findet im Sonnenlicht eine so lebhafte Einwirkung statt, dass Entzündung und Abscheidung von Kohle eintreten kann. Operirt man anfangs im Dunkeln, so lässt sich die plötzliche Zersetzung vermeiden und man kann dieselbe später im Lichte vollenden. Es findet hierbei

eine Substitution des Wasserstoffs durch Chlor statt, die zuletzt vollständig ist. Man erhält eine Reihe chlorhaltiger Producte, nämlich: C_4H_4ClO; $C_4H_3Cl_2O$; $C_4H_2Cl_3O$; C_4HCl_4O und C_4Cl_5O. Das zweite Product, $C_4H_3Cl_2O$, zweifach-gechlortes Aethyloxyd, wird durch alkoholische Kalilauge in Essigsäure verwandelt, die mit Kali sich verbindet, $C_4H_3Cl_2O + 3KO = KO . C_4H_3O_3 + 2KCl$. Die chlorreicheren Producte geben gechlorte Essigsäuren.

Auch in den Verbindungen des Aethyloxyds mit Säuren findet eine ähnliche Substitution des Wasserstoffs durch Chlor statt. Der Essigäther, $C_4H_5O . C_4H_3O_3$, wird durch trocknes Chlorgas zuerst in Bichloressigäther verwandelt: $C_4H_3Cl_2O . C_4H_3O_3$; durch fortgesetzte Einwirkung von Chlorgas im Sonnenlicht erhält man Perchloressigäther, $C_4Cl_5O . C_4Cl_3O_3$, welcher durch alkoholische Kalilösung in trichloressigsaures Kali verwandelt wird:

$$C_4Cl_5O . C_4Cl_3O_3 + 4KO = 2(KO . C_4Cl_3O_3) + 2KCl.$$

Amyloxydhydrat: $C_{10}H_{12}O_2$.

881. Bei der Gährung des Zuckers erzeugen sich ausser Alkohol noch andere Producte in geringer Menge, welche bei der Destillation des Branntweins zuletzt übergehen und in den Branntweinbrennereien für sich gesammelt werden (Fuselöl). Man schüttelt die bei dem aus Kartoffeln bereiteten Branntwein zuletzt milchig übergegangene Flüssigkeit mit Wasser und destillirt das ungelöst gebliebene Fuselöl. Der Siedepunkt desselben steigt allmälig und erreicht zuletzt 132° C.; das hierbei Uebergehende ist reines Amyloxydhydrat.

Das Amyloxydhydrat ist eine ölartige Flüssigkeit von widrigem Geruch und brennendem Geschmack; sein specif. Gewicht ist 0,818 bei 15° C., es siedet bei 132° C. und wird bei — 23° C. fest, löst sich nur wenig in Wasser, in jedem Verhältniss in Alkohol und Aether. Es brennt mit leuchtender, russender Flamme.

Das Amyloxydhydrat besitzt alle Eigenschaften eines Alkohols; das in ihm enthaltene Radical Amyl hat die Formel $C_{10}H_{11}$, so dass seine rationelle Formel $HO . (C_{10}H_{11})O$ ist; man kennt

fast alle die den bekannten Aethylverbindungen homologen Amylverbindungen. In Berührung mit Sauerstoff und Platinschwarz geht es in Baldriansäure über.

Aethylenalkohol: $C_4H_6O_4$ oder $2HO \cdot C_4H_4O_2$.

882. Der *Aethylenalkohol* oder *Glycol* steht zu dem ölbildenden Gas (Aethylen) in einem ähnlichen Verhältniss, wie der Aethylalkohol zum Aethyl. Die durch directe Vereinigung von ölbildendem Gas mit Chlor, Brom oder Jod erhaltenen Verbindungen $C_4H_4Cl_2$, $C_4H_4Br_2$ und $C_4H_4J_2$ geben, namentlich letztere, wenn man sie mit essigsaurem Silberoxyd erwärmt, unter Abscheidung von Brom- oder Jodsilber, flüchtiges *essigsaures Aethylenoxyd*:

$$C_4H_4Br_2 + 2(AgO \cdot C_4H_3O_3) = C_4H_4O_2 \cdot 2C_4H_3O_3 + 2AgBr.$$

Dieses liefert mit Kalihydrat oder Barythydrat zerlegt essigsaures Kali oder Baryt und *Aethylenoxydhydrat* (Aethylenalkohol):

$$C_4H_4O_2 \cdot 2C_4H_3O_3 + 2(KO \cdot HO) = 2HO \cdot C_4H_4O_2 + 2(KO \cdot C_4H_3O_3).$$

Der Aethylenalkohol destillirt beim Erhitzen als farblose, süssschmeckende Flüssigkeit von 1,125 specif. Gewicht, die bei 197° C. siedet, die Dampfdichte desselben beträgt 2,164.

Er mischt sich mit Wasser und mit Alkohol in jedem Verhältniss, nicht mit Aether.

Durch Oxydationsmittel verwandelt er sich zuerst in *Glycolsäure*, $C_4H_4O_6$, diese weiter in *Oxalsäure*, $C_4H_2O_8 = 2(HO \cdot C_2O_3)$.

883. Der Aethylenalkohol liefert mit den Säuren zwei Reihen von Verbindungen, nämlich entweder mit 1 Aeq. oder 2 Aeq. Säure, z. B.:

Einfach-essigsaures Aethylenoxyd . . .	$HO \cdot C_4H_3O_3 \cdot C_4H_4O_2$
Zweifach-essigsaures Aethylenoxyd . .	$2C_4H_3O_3 \cdot C_4H_4O_2$
Chlorwasserstoff-Aethylenoxyd	$HCl \cdot C_4H_4O_2$
Aethylenchlorid	$C_4H_4Cl_2$.

Durch Erwärmen von Aethylenalkohol mit Chlorwasserstoffsäure erhält man das *Chlorwasserstoff-Aethylenoxyd*, woraus durch Behandlung mit Kalilauge das *Aethylenoxyd*, $C_4H_4O_2$, frei wird. Es ist eine bei 13° C. siedende, leichte Flüssigkeit, die sich mit Wasser in jedem Verhältniss mischt, und beim Erwärmen damit zu Aethylenalkohol wieder ver-

einigt. Auch mit Chlorwasserstoffsäure verbindet es sich direct zu Chlorwasserstoff-Aethylenoxyd, sowie mit wasserfreier Essigsäure oder Essigsäurehydrat. Das Aethylenoxyd fällt Magnesia, Eisenoxyd und Thonerde aus den Lösungen dieser Basen in Säuren.

Glycerin: $C_6H_8O_6$ oder $3HO \cdot C_6H_5O_3$.

884. Als dreiatomiger Alkohol ist nur das Glycerin bekannt. Dasselbe ist ein constantes Product der Verseifung der Fette.

Man gewinnt es durch Behandlung der Fette mit Bleioxyd und Wasser in der Wärme, wobei es in dem Wasser gelöst bleibt, während die gleichzeitig entstehenden Verbindungen der fetten Säuren mit Bleioxyd, als Bleipflaster (841.) sich abscheiden. Man fällt das gelöste Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff, und erhält durch Eindampfen im Wasserbade das Glycerin als einen farblosen oder gelblich gefärbten Syrup von stark süssem Geschmack. Das Glycerin ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, nicht in Aether. Beim Erhitzen verflüchtigt es sich nur zum Theil unzersetzt.

Bringt man Glycerin mit Zweifach-Jodphosphor zusammen, so findet heftige Einwirkung statt, wobei Jodallyl, C_6H_5J, überdestillirt, welches als farblose, bei 101° C. siedende Flüssigkeit erhalten wird.

Beim Erhitzen des Glycerins mit wasserfreier Phosphorsäure verflüchtigt es sich unter Verlust von 4 Aeq. Wasser als Akroleïn, $C_6H_4O_2$, welches heftig die Augen angreift. Der beim Ausblasen eines brennenden Talglichtes auftretende Geruch rührt von Akroleïn her.

Das Glycerin bildet, ähnlich wie der Alkohol, mit vielen Säuren gepaarte Verbindungen; beim Vermischen von Glycerin mit concentrirter Schwefelsäure entsteht z. B. die Glycerinschwefelsäure, $HO \cdot C_6H_7O_5 \cdot 2SO_3$, welche 1 Aeq. Basis sättigt.

Erwärmt man Glycerin mit den Hydraten der fetten Säuren längere Zeit in zugeschmolzenen Röhren auf 100° bis 200° C., so findet eine Verbindung statt. Das entstandene Product lässt sich durch Waschen mit Wasser von unverändert beigemengtem Glycerin befreien, und nachdem man durch Zu-

satz von Kalkmilch die überschüssig angewendete Säure in Kalksalz verwandelt hat, löst man die gepaarte Glycerinverbindung in Aether auf. Beim Verdampfen der ätherischen Lösung hinterbleibt dieselbe als farblose, meist krystallinische Masse. Je nach der Temperatur, der Dauer der Einwirkung und dem Verhältniss von Glycerin und Säure, welches man anwendete, entstehen dreierlei Verbindungen. Mit der Stearinsäure kann man z. B. erhalten:

Monostearin . $C_{44} H_{44} O_8 = C_{36} H_{36} O_4 + C_6 H_8 O_6 - 2 HO$.
Distearin . . $C_{78} H_{76} O_{10} = 2 (C_{36} H_{36} O_4) + C_6 H_8 O_6 - 4 HO$.
Tristearin . . $C_{114} H_{110} O_{12} = 3 (C_{36} H_{36} O_4) + C_6 H_8 O_6 - 6 HO$.

In ähnlicher Weise verhalten sich die übrigen fetten Säuren und Oelsäuren; sie bilden alle mit Glycerin gepaarte Verbindungen (Margarin, Oleïn u. s. w. genannt), die neutral reagiren und durch Alkalien oder andere Metalloxyde, unter Aufnahme der Elemente des Wassers, in fette Säuren, Oelsäuren und Glycerin zerfallen. Dieselben Verbindungen finden sich zum Theil in der Natur sehr verbreitet; es sind dies nämlich die

Fette (Glyceride).

885. Die fast in allen Pflanzentheilen und in den Thieren vorkommenden Fette und fetten Oele sind gepaarte Glycerinverbindungen, die gewöhnlich verschiedene fette Säuren und Oelsäuren gleichzeitig enthalten. Sie lassen sich nur schwierig von einander trennen; gewöhnlich wendet man die Verschiedenheiten in der Löslichkeit in Aether und Alkohol, sowie Unterschiede im Schmelzpunkt zu ihrer Trennung an. In der Kälte wird aus den bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen Fetten das Margarin in fester Form abgeschieden, das man durch Auspressen von dem flüssigen Theil, dem Oleïn, möglichst befreit. Um letzteres reiner zu erhalten, mischt man es mit Alkohol und kühlt die Lösung auf 0° C. ab, wobei das Margarin fast völlig auskrystallisirt, so dass beim Verdunsten des Alkohols Oleïn hinterbleibt.

Das Stearin, welches besonders in den Talgarten des Thier- und Pflanzenreichs vorkommt, stellt man aus Hammeltalg dar, indem man durch kalten Aether Margarin und Oleïn auflöst, während das Stearin grösstentheils ungelöst hinterbleibt. Zur weiteren Reinigung muss es wiederholt aus kochendem Aether umkrystallisirt werden. Der hierdurch rein dargestellte Bestandtheil des Hammeltalgs ist mit dem Tristearin identisch.

Eigenthümlich für diese Glyceride ist noch der Umstand, dass sie sehr leicht beim Erwärmen über ihren Schmelzpunkt in isomere Modificationen verwandelt werden, welche einen verschiedenen Schmelzpunkt zeigen. So kann dasselbe Stearin in drei Modificationen dargestellt werden, welche bei 53⁰, 63⁰ und 66⁰ C. schmelzen und leicht die eine in die andere übergeführt werden.

Je mehr Oleïn die Fette enthalten, desto weicher und leichter schmelzbar sind sie; mit dem Gehalt an Stearin steigt der Schmelzpunkt und die Härte.

Viele Oele trocknen beim Stehen an der Luft zu einer durchsichtigen Masse ein (sogenannte trocknende Oele). Sie enthalten nicht die gewöhnliche Oelsäure, sondern eine andere davon verschiedene, die sehr leicht Sauerstoff aus der Luft aufnimmt. Zu den trocknenden Oelen gehört z. B. Leinöl, Mohnöl, Nussöl u. a.

Die Fette und Oele sind in Wasser unlöslich, schwer löslich in Alkohol, aber leicht löslich in Aether. Sie zersetzen sich in der Hitze und verbrennen beim Erhitzen an der Luft mit leuchtender russender Flamme.

III. Organische Basen.

886. Eine zahlreiche Classe organischer Verbindungen ist durch die Eigenschaft charakterisirt, sich mit Säuren zu Salzen zu vereinigen, welche den Ammoniaksalzen in ihren Verbindungsverhältnissen genau entsprechen. Man nennt dieselben daher organische Basen oder Alkaloïde. Ihre neutralen Verbindungen mit Sauerstoffsäuren enthalten auf 1 Aeq. Säure 1 Aeq. Basis und 1 Aeq. Wasser; oder sie lassen sich betrachten als durch Vereinigung des Säurehydrats mit 1 Aeq. Basis, ohne Abscheidung von Wasser, entstanden. In ähnlicher Weise verbinden sie sich mit den Wasserstoffsäuren, ohne dass dadurch Wasser abgeschieden wird. Das chlorwasserstoffsaure Salz der meisten organischen Basen bildet mit Zweifach-Chlorplatin ein, dem Platinsalmiak entsprechend zusammengesetztes krystallisirbares Doppelsalz, in welchem an

der Stelle von 1 Aeq. Ammoniak 1 Aeq. der organischen Basis enthalten ist.

Alle in der Natur vorkommenden organischen Basen (die eigentlichen Alkaloïde) enthalten Stickstoff, aber man kann auch künstlich organische Stoffe mit basischen Eigenschaften darstellen (wie z. B. Stibäthyliumoxyd), welche statt Stickstoff Antimon, oder Arsen, Zinn, Quecksilber enthalten. Die Alkaloïde kommen zum Theil fertig gebildet in der Natur, namentlich in den Pflanzen vor, und bilden die wirksamen Bestandtheile derselben. Man kann sie aus den Pflanzen durch Behandlung derselben mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure ausziehen, engt hierauf die Lösung ein und scheidet das Alkaloïd durch Zusatz eines Alkalis oder durch Magnesia ab. Die flüchtigen organischen Basen kann man hierauf durch Destillation von dem Rückstande trennen; die nicht flüchtigen Alkaloïde sind in Wasser meist schwer löslich und werden daher durch das Alkali in Form eines Niederschlags gefällt. Da diese Alkaloïde in der Regel in Alkohol löslich sind, so behandelt man den Niederschlag mit kochendem Alkohol, und erhält beim Verdunsten und Erkalten das Alkaloïd in Krystallen.

Andere organische Basen werden künstlich dargestellt. In den meisten Fällen entstehen sie durch die Einwirkung des Ammoniaks auf organische Stoffe. Andere bilden sich bei der trocknen Destillation stickstoffhaltiger organischer Körper, und die bei der Gewinnung des Leuchtgases aus Steinkohlen erhaltenen Oele sind stets von flüchtigen organischen Basen begleitet.

Eine sehr häufig zur Bildung organischer Basen angewendete Reaction ist die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Nitrokörper (790.). Da hierbei stets 4 Aeq. Sauerstoff austreten und 2 Aeq. Wasserstoff eintreten, so kann man annehmen, dass die in ihnen enthaltene Untersalpetersäure, NO_4, in der organischen Verbindung durch Schwefelwasserstoff, unter Abscheidung von 6 Aeq. Schwefel, in Amid, NH_2, verwandelt wird:

$$NO_4 + 6HS = NH_2 + 4HO + 6S.$$

Das Nitrobenzol, $C_{12}\left.\begin{matrix}H_5\\ NO_4\end{matrix}\right\}$ geht bei der Behandlung mit Schwefelwasserstoff in Anilin, $C_{12}H_7N$, über, nach der Gleichung:

$$C_{12}H_5NO_4 + 6HS = C_{12}H_7N + 4HO + 6S.$$

Die organischen Basen lassen sich in zwei gut charakteri-

sirte Gruppen, nämlich in sauerstofffreie und sauerstoffhaltige Basen, theilen.

I. Gruppe.

Sauerstofffreie Basen.

887. Diese Basen sind bei gewöhnlicher Temperatur theils ölartige Flüssigkeiten, theils feste Körper; sie sind ohne Zersetzung flüchtig, einige schon bei sehr niederer Temperatur. Sie lösen sich nur zum Theil in Wasser, alle aber in Alkohol, Aether und fetten Oelen. Die Mehrzahl derselben färbt geröthete Lackmustinctur blau. Sie verbinden sich mit Säuren zu neutralen Salzen, welche in Wasser und Alkohol löslich sind.

Die Zusammensetzung dieser Basen entspricht zum Theil der des Ammoniaks; andere enthalten Ammoniak in gepaarter Verbindung, worin es sein Sättigungsvermögen beibehalten hat. Aehnlich wie das Ammoniak eine Verbindung von 1 Aeq. Stickstoff mit 3 Aeq. Wasserstoff ist, sind erstere Basen Verbindungen von 1 Aeq. Stickstoff mit 3 Aeq. Radical, oder sie lassen sich betrachten als Ammoniak, worin 1, 2 oder 3 Aeq. Wasserstoff durch 1, 2 oder 3 Aeq. eines anderen Radicals ersetzt sind. Wenn wir, um dies durch Formeln anschaulicher zu machen, die Formel des Ammoniaks $N\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}$ schreiben, so können z. B. folgende Radicale die Stelle des Wasserstoffs vertreten: Methyl, C_2H_3; Aethyl, C_4H_5; Amyl, $C_{10}H_{11}$, wodurch eine Anzahl organischer Basen gebildet wird.

Es kann hierbei (I.) entweder 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. eines zusammengesetzten Radicals vertreten sein (Amidbasen), oder (II.) 2 Aeq. Wasserstoff durch 2 Aeq. Radical (Imidbasen), oder (III.) 3 Aeq. Wasserstoff durch 3 Aeq. Radical (Nitrilbasen). Wir erhalten hiernach folgende drei Reihen von Verbindungen:

I. Primäre Aminbasen (*Amidbasen*).	II. Secundäre Aminbasen (*Imidbasen*).	III. Tertiäre Aminbasen (*Nitrilbasen*).
Aethylamin $\left.\begin{matrix}H\\H\\C_4H_5\end{matrix}\right\}N$	Diäthylamin $\left.\begin{matrix}H\\C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}N$	Triäthylamin $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}N.$
Methylamin $\left.\begin{matrix}H\\H\\C_2H_3\end{matrix}\right\}N$	Methyläthylamin $\left.\begin{matrix}H\\C_2H_3\\C_4H_5\end{matrix}\right\}N$	Dimethyläthylamin $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\\C_4H_5\end{matrix}\right\}N.$
Amylamin $\left.\begin{matrix}H\\H\\C_{10}H_{11}\end{matrix}\right\}N$	Amyläthylamin $\left.\begin{matrix}H\\C_{10}H_{11}\\C_4H_5\end{matrix}\right\}N$	Diamyläthylamin $\left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}\\C_{10}H_{11}\\C_4H_5\end{matrix}\right\}N.$

Man sieht leicht ein, dass noch eine weit grössere Anzahl von organischen Basen durch wechselnde Combinationen aus den 4 Radicalen Wasserstoff, Aethyl, Methyl und Amyl gebildet werden kann.

Diese organischen Basen lassen sich sämmtlich aus Ammoniak durch Behandlung mit den Chlor-, Brom- oder Jodverbindungen der organischen Radicale darstellen, wobei immer 1 Aeq. Wasserstoff sich mit dem Chlor, Brom oder Jod verbindet; das organische Radical tritt hierbei an die Stelle des Wasserstoffs. Wenn man z. B. Ammoniak mit Jodäthyl, C_4H_5J, erwärmt, so entsteht jodwasserstoffsaures Aethylamin:

$$N\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\} + C_4H_5J = N\left.\begin{matrix}H\\H\\C_4H_5\end{matrix}\right\} + HJ.$$

Wird das Aethylamin abermals mit Jodäthyl zusammengebracht, so wird ein zweites Aequivalent Wasserstoff durch Aethyl ersetzt; nimmt man dagegen Jodmethyl, so tritt an die Stelle des Wasserstoffs 1 Aeq. Methyl u. s. w. Die Bildung des Diäthylamins wird durch folgende Gleichung dargestellt:

$$N\left.\begin{matrix}H\\H\\C_4H_5\end{matrix}\right\} + C_4H_5J = N\left.\begin{matrix}H\\C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\} + HJ.$$

Das Diäthylamin geht endlich durch abermalige Behandlung mit Jodäthyl in Triäthylamin über:

$$N\left.\begin{matrix}H\\C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\} + C_4H_5J = N\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\} + HJ.$$

888. Es giebt aber weitere Classen von organischen Basen, welche sich von 2 Aeq. Ammoniak durch Vertretung von 2 oder mehreren Aeq. Wasserstoff durch zweiatomige Alkohol-

radicale ableiten, wie z. B. das Aethylendiamin, $\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\\C_4H_4\end{matrix}\right\}N_2$,

das Diäthylendiamin, $\left.\begin{matrix}H_2\\C_4H_4\\C_4H_4\end{matrix}\right\}N_2$, und das Triäthylendiamin, $\left.\begin{matrix}C_4H_4\\C_4H_4\\C_4H_4\end{matrix}\right\}N_2$.

Man kennt endlich noch einige organische Basen, welche sich von 3 Aeq. Ammoniak ableiten, worin ein Theil des Wasserstoffs durch dreiatomige Radicale vertreten ist.

Basen der allgemeinen Formel: $C_{2n}H_{2n+3}N$.

889. Diese Basen besitzen dem Ammoniak so ähnliche Eigenschaften, dass sie früher öfters mit demselben verwechselt wurden. Sie lassen sich indessen entzünden und verbrennen mit gefärbter Flamme. In Wasser sind sie alle sehr leicht löslich. Da sie weniger leicht flüchtig sind als Ammoniak, so treiben sie dieses beim Erhitzen aus seinen Salzen aus.

Man kennt folgende Amidbasen dieser Reihe:

Methylamin . . .	C_2H_5N	$= C_2H_3 . H . H . N$
Aethylamin . . .	C_4H_7N	$= C_4H_5 . H . H . N$
Propylamin . . .	C_6H_9N	$= C_6H_7 . H . H . N$
Butylamin . . .	$C_8H_{11}N$	$= C_8H_9 . H . H . N$
Amylamin . . .	$C_{10}H_{13}N$	$= C_{10}H_{11} . H . H . N.$

Es gehört hierher ferner noch die grosse Anzahl der Basen, welche 2 oder 3 Aeq. der Alkoholradicale (C_nH_{n+1}) enthalten.

Wir wollen nur das Aethylamin und Trimethylamin beschreiben:

Aethylamin: C_4H_7N.

890. Das Aethylamin wird am besten durch Destillation des cyansauren Aethyloxyds ($C_4H_5O . C_2NO$) mit Kali dargestellt. Das cyansaure Aethyloxyd bildet sich beim Erhitzen

von cyansaurem Kali mit ätherschwefelsaurem Kali: [$C_2NO . KO + C_4H_5O . KO . 2SO_3 = C_4H_5O . C_2NO + 2(KO . SO_3)$], und geht hierbei als eine farblose Flüssigkeit von angreifendem Geruch über. Kocht man das cyansaure Aethyloxyd mit überschüssiger Kalilauge in einer Retorte, so zerlegt es sich, unter Aufnahme von 2 Aeq. Wasser, in Kohlensäure und Aethylamin, welches letztere sich verflüchtigt und in der kalt gehaltenen Vorlage verdichtet:

$$C_4H_5O . C_2NO + 2HO = C_4H_7N + 2CO_2.$$

Das Aethylamin ist eine bei 18,7° C. siedende Flüssigkeit von starkem, ammoniakartigem Geruch. Es mischt sich in jedem Verhältniss mit Wasser. Es verhält sich gegen Metallsalze ähnlich wie Ammoniak; das Chlorplatin-Aethylamin, $C_4H_7N . HCl + PtCl_2$, ist indessen in Wasser leichter als der Platinsalmiak löslich und krystallisirt in goldgelben Schuppen.

Trimethylamin: C_6H_9N.

891. Das Trimethylamin kommt in der Häringslake und dem stinkenden Gänsefuss (*Chenopodium vulvaria*) vor; es entsteht ferner wahrscheinlich aus einigen sauerstoffhaltigen Basen, wie Codeïn und Narcotin, durch Destillation mit Kalihydrat. Es ist eine in Wasser leicht lösliche, bei 4° C. siedende Flüssigkeit von alkalischer Reaction, die einen Geruch nach Häringen besitzt. Man stellt es leicht durch Behandlung von Dimethylamin mit Jodmethyl dar. Es ist mit Propylamin isomer.

Basen der allgemeinen Formel: $C_{2n}H_{2n-5}N$.

892. Auch diese Basen kommen in der Natur nicht fertig gebildet vor, entstehen aber unter sehr verschiedenen Umständen. Sie sind dem Ammoniak weniger ähnlich als die vorhergehenden, obwohl sie noch das allgemeine Verhalten desselben zeigen. Sie lösen sich in Wasser nur wenig auf, leicht in Alkohol. Diese homologen Basen sind entweder schon bei gewöhnlicher Temperatur oder wenigstens unter 100° C. flüssig.

Man kennt folgende Glieder dieser Reihe:

Anilin . . . $C_{12}H_7N = C_{12}H_5 . H . H . N$

Toluidin . . $C_{14}H_9N$

Xylidin . . $C_{16}H_{11}N$

Cumidin . . $C_{18}H_{13}N$

wozu noch die Glieder kommen, welche an der Stelle von 1 oder 2 Aeq. Wasserstoff 1 oder 2 Aeq. der Alkoholradicale enthalten.

Anilin: $C_{12}H_7N$.

893. Das Anilin, auch Phenylamin genannt, weil es das schon (850.) erwähnte Radical Phenyl, $C_{12}H_5$, enthält, ist in den bei der Bereitung des Leuchtgases aus Steinkohlen gewonnenen Oelen enthalten. Durch Schütteln dieser Oele mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure geht es in die wässerige Lösung über, woraus es durch Destillation mit Kalk abgeschieden wird. Die Bildung des Anilins aus Nitrobenzol haben wir schon (886.) angeführt.

Das Anilin ist eine farblose, ölartige Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch. Sein specif. Gewicht ist 1,020. Es siedet bei 184° C., löst sich in Wasser wenig auf. Eine Lösung von unterchlorigsaurem Kalk wird durch die geringste Menge von Anilin tief purpurviolett gefärbt. Man benutzt diese Reaction häufig zur Nachweisung von Anilin in Gemengen. An der Luft färbt sich das Anilin allmälig braun.

Die Salze des Anilins krystallisiren mit grosser Leichtigkeit; sie lösen sich in Wasser und viele in Alkohol.

Das schwefelsaure Anilin, $C_{12}H_7N . HO . SO_3$, krystallisirt beim Vermischen von Anilin mit Schwefelsäure. Das chlorwasserstoffsaure Anilin hat die Formel $C_{12}H_7N . HCl$. Diese Salze können als Typus für alle Anilinsalze dienen.

Wir werden jetzt noch einige sauerstofffreie organische Basen beschreiben, welche isolirt dastehen, und deren homologe Glieder man nicht kennt.

Nicotin: $C_{10}H_7N$.

894. Von den natürlich vorkommenden sauerstofffreien Basen bietet das in den Blättern der Tabackspflanze (*Nicotiana*) sich findende Nicotin besonderes Interesse. Die verschiedenen

Sorten der getrockneten Tabacksblätter enthalten zwischen 2 und 8 Proc. Nicotin. Man zieht den Taback mit verdünnter Schwefelsäure aus, dampft den Auszug stark ein und behandelt den Rückstand mit Alkohol, den man gleichfalls verdunstet. Der neue Rückstand wird mit Kali versetzt und mit Aether geschüttelt, worin das freie Nicotin sich löst. Beim Erhitzen der ätherischen Lösung in einer Retorte entweicht zuerst der Aether, und wenn der Siedepunkt allmälig auf 180° C. gestiegen ist, leitet man einen Strom von Wasserstoffgas durch die Retorte, worin das Nicotin leicht verdunstet und in einer neuen Vorlage aufgefangen wird.

Das Nicotin ist eine ölartige Flüssigkeit von schwachem Geruch nach Taback; es siedet erst bei 245° C., und fängt dabei an sich zu zersetzen. Das specif. Gewicht des Nicotins ist 1,048. Es ist in Wasser ziemlich leicht löslich und besitzt eine alkalische Reaction. Es ist ein sehr heftiges Gift.

Thialdin: $C_{12}H_{13}NS_4$.

895. Das Thialdin liefert ein Beispiel einer schwefelhaltigen organischen Basis. Es entsteht bei der Behandlung von Aldehydammoniak (826.) mit Schwefelwasserstoff. Eine mit überschüssigem Ammoniak versetzte wässerige Lösung von Aldehyd-Ammoniak sättigt man mit Schwefelwasserstoffgas, wobei sich das Thialdin nach kurzer Zeit in Krystallen abscheidet. Die Entstehung desselben wird durch folgende Gleichung dargestellt:

$$3(C_4H_4O_2 . NH_3) + 6HS = C_{12}H_{13}NS_4 + 6HO + 2(NH_3 . HS).$$

Das Thialdin bildet grosse, farblose und durchsichtige Krystalle; es schmilzt bei 43° C. und verdampft schon bei gewöhnlicher Temperatur. Bei raschem Erhitzen erleidet es eine Zersetzung. In Wasser ist es nur ein wenig löslich, leicht in Alkohol und Aether. Beim Erwärmen mit salpetersaurem Silberoxyd liefert es wieder Aldehyd, salpetersaures Ammoniak und Schwefelsilber.

II. Gruppe.

Sauerstoffhaltige Basen.

896. Die sauerstoffhaltigen Basen entsprechen in ihren Verbindungsverhältnissen theils dem Ammoniak, theils dem Ammoniumoxyd; in ersterem Falle enthalten sie sauerstoffhaltige Radicale, in letzterem Falle können sie auch nur sauerstofffreie Radicale enthalten, während der Sauerstoff ausserhalb des Radicals sich befindet. Die Ammoniakbasen vereinigen sich mit Säurehydraten und Wasserstoffsäuren (wie das Ammoniak) ohne Abscheidung von Wasser; die Ammoniumoxydbasen dagegen scheiden unter denselben Umständen Wasser ab.

Die Ammoniumbasen hat man noch nicht fertig gebildet in der Natur gefunden; sie entstehen bei der Behandlung der Nitrilbasen (887.) mit den Jodverbindungen der Alkoholradicale. Bringt man z. B. Triäthylamin, $C_{12}H_{15}N$, mit Jodäthyl zusammen, so entsteht beim Erwärmen der Mischung Jodteträthylammonium:

$$N\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\} + C_4\,H_5\,J = N\left.\begin{matrix}C_4\,H_5\\C_4\,H_5\\C_4\,H_5\\C_4\,H_5\end{matrix}\right\} J.$$

Die Jodverbindungen der Ammoniumbasen werden durch Kali nicht zersetzt, aber durch Silberoxyd lässt sich das Jod abscheiden, während das Teträthylammonium sich mit Sauerstoff verbindet und im Wasser löst:

$$C_{16}H_{20}NJ + AgO + HO = C_{16}H_{20}NO + HO + AgJ.$$

Die sauerstoffhaltigen Ammoniakbasen sind meist feste Körper, die beim Erhitzen gewöhnlich nicht ohne Zersetzung flüchtig sind. Sie besitzen zum Theil eine entschieden alkalische Reaction, andere dagegen wirken auf Lackmustinctur nicht, und heben die saure Reaction der Säuren nicht auf.

Die meisten dieser Basen kommen in der Natur fertig gebildet vor. Sie sind zum Theil starke Gifte, oder wirken in geringerer Menge heilkräftig.

Wir wollen nur eine Ammoniumbase, aber folgende Ammoniakbasen näher beschreiben: Chinin, Morphin, Caffeïn, Kreatinin, Glycocoll und Harnstoff.

Teträthylammoniumoxyd.

897. Wir haben angegeben, auf welche Weise man das Jodteträthylammonium erhält. Es ist in Wasser und Alkohol löslich und scheidet sich aus den Lösungen in grossen, farblosen Krystallen ab. Das durch die Behandlung der wässerigen Lösung mit Silberoxyd erhaltene Teträthylammoniumoxyd, $C_{16} H_{20} NO + HO$, krystallisirt beim Abdampfen in haarfeinen sehr zerfliesslichen Prismen. Die Lösung desselben schmeckt wie verdünnte Kalilauge, greift die Haut an und verhält sich gegen Metalllösungen wie Kali. Beim Erhitzen zerfällt das Teträthylammoniumoxydhydrat in Triäthylamin, ölbildendes Gas und Wasser:

$$C_{16} H_{20} NO + HO = C_{12} H_{15} N + C_4 H_4 + 2 HO.$$

Chinin: $C_{40} H_{24} N_2 O_4$.

898. In der Rinde der meisten Arten der Gattung Cinchona, welche man Chinarinde nennt, kommen zwei Alkaloïde vor, nämlich Chinin und Cinchonin. Um diese Alkaloïde darzustellen, zieht man die gelbe Chinarinde mit schwefelsäurehaltigem Wasser aus, engt die Lösung ein, und fällt die Alkaloïde durch Zusatz eines Alkalis. Durch Behandlung des Niederschlags mit Aether löst man das Chinin auf, während das Cinchonin hierbei ungelöst zurückbleibt, und erhält beim Verdunsten des Aethers das Chinin in feinen, seideglänzenden Nadeln, welche 3 Aeq. Wasser enthalten, krystallisirt. Das Chinin löst sich in 200 Thln. kochendem Wasser; es besitzt einen sehr bitteren Geschmack und reagirt alkalisch. Durch Gerbstoff wird die Lösung desselben gefällt.

Das Chinin bildet mit den Säuren zwei Reihen von Salzen, nämlich einfach-saure und zweifach-saure Salze; erstere lösen sich in Wasser schwieriger als letztere, und krystallisiren leicht. Das einfach-schwefelsaure Chinin hat die Formel: $C_{40} H_{24} N_2 O_4 + HO . SO_3 + 8 HO$.

Das zweifach-saure Salz besitzt die Formel: $C_{40} H_{24} N_2 O_4 + 2 (HO . SO_3) + 14 HO$. Es ist in Wasser und in Alkohol leicht löslich; die Lösungen sind farblos, zeigen aber einen blauen Schein (Fluorescenz). Das Chinin wird in seinen Salzen hauptsächlich in der Medicin als fieberwidriges Mittel angewendet.

Morphin: $C_{34}H_{19}NO_6$.

899. Das Morphin ist einer der wirksamen Bestandtheile des Opiums, worin ausser ihm noch 4 oder 5 Alkaloïde vorkommen. Man stellt es am einfachsten aus dem Opium durch Ausziehen mit kochendem Wasser dar, versetzt die Flüssigkeit mit Kalkmilch, engt sie ein, und fällt das in dem Kalkwasser gelöste Morphin durch Zusatz von Salmiak. Der Kalk verbindet sich hierbei nämlich mit der Chlorwasserstoffsäure des Salmiaks und macht Ammoniak frei, worin das Morphin nicht löslich ist.

Das Morphin bildet farblose, glänzende Krystalle, welche 2 Aeq. Wasser enthalten. Es löst sich in 500 Thln. siedendem Wasser, schwer in kaltem, leicht in kochendem Alkohol, nicht in Aether. Die Salze des Morphins krystallisiren; sie lösen sich in Wasser und Alkohol; sie schmecken sehr bitter und geben mit neutraler Eisenoxydlösung eine dunkelblau gefärbte Flüssigkeit.

Die Morphinsalze wirken stark narkotisch und werden in der Medicin häufig angewendet.

Caffeïn: $C_{16}H_{10}N_4O_4$.

900. Das Caffeïn, welches auch Theïn genannt wird, kommt in dem Kaffee und dem Thee vor. Man stellt es aus dem Thee in folgender Weise dar: Man kocht den Thee mit Wasser und etwas Kalk, versetzt die Lösung mit essigsaurem Bleioxyd und fällt das gelöste Blei mit Schwefelwasserstoff. Beim Abdampfen der Lösung krystallisirt das Caffeïn in weissen, seideglänzenden Nadeln, welche in der Kälte in Wasser und Weingeist nur schwer, in der Wärme aber leicht löslich sind. Es löst sich auch in Aether auf. Beim vorsichtigen Erhitzen lässt es sich ohne Zersetzung sublimiren. Das Caffeïn gehört zu den schwächsten Basen; es reagirt nicht alkalisch und die Salze desselben werden schon durch Wasser zersetzt. Mit Zweifach-Chlorplatin giebt das chlorwasserstoffsaure Salz desselben ein schwerlösliches krystallinisches Doppelsalz von der Formel: $C_{16}H_{10}N_4O_4 \cdot HCl + PtCl_2$.

In dem Kakao (von *Theobroma cacao*) kommt eine dem Caffeïn in manchen Beziehungen ähnliche Base, das Theobromin, $C_{14}H_8N_4O_4$, vor, deren Silberverbindung sich durch Behandlung mit Jodmethyl in Caffeïn verwandeln lässt:

$$C_{14}H_7AgN_4O_4 + C_2H_3J = C_{16}H_{10}N_4O_4 + AgJ.$$

Kreatinin: $C_8 H_7 N_3 O_2$.

901. Das Kreatinin kommt in dem Harn der Säugethiere, und in geringer Menge in den Muskeln der Wirbelthiere vor. Man stellt es leicht aus dem Menschenharn dar, indem man denselben eindampft, mit Kalkmilch neutralisirt und zur Abscheidung der Phosphorsäure mit Chlorcalcium versetzt. Die Flüssigkeit wird von dem Niederschlag getrennt und mit Chlorzinklösung vermischt, worauf beim ruhigen Stehen körnige Krystalle von Kreatinin-Chlorzink, $C_8 H_7 N_3 O_2 + Zn Cl$, sich absetzen. Kocht man diese mit Bleioxydhydrat, so wird das Chlor und Zink abgeschieden und das Kreatinin löst sich auf, verwandelt sich aber zum Theil unter Aufnahme von Wasser in Kreatin. Dampft man die Lösung ein, und behandelt die zurückbleibenden Krystalle mit Alkohol, so löst sich nur Kreatinin auf, welches beim Verdunsten des Alkohols in Krystallen anschiesst.

Das Kreatinin bildet farblose, perlmutterglänzende Blättchen, löst sich in Wasser leicht auf, und reagirt alkalisch. Es verbindet sich mit den Säuren zu neutralen, krystallisirbaren Salzen.

Beim längeren Stehen einer Lösung des Kreatinins, sowie bei der Abscheidung desselben aus der Chlorzinkverbindung, verwandelt sich das Kreatinin zum Theil in Kreatin ($C_8 H_9 N_3 O_4$), indem es 2 Aeq. Wasser aufnimmt:

$$C_8 H_7 N_3 O_2 + 2 HO = C_8 H_9 N_3 O_4.$$

902. Das Kreatin ist ein nie fehlender Bestandtheil der Muskeln der Wirbelthiere, woraus es durch Ausziehen mit Wasser, Neutralisation mit Baryt und Eindampfen in farblosen Krystallen erhalten wird. Die Formel der Krystalle ist $C_8 H_9 N_3 O_4 + 2 HO$. Sie verlieren bei 100° C. 2 Aeq. Wasser, und werden hierbei weiss und undurchsichtig. Das Kreatin ist in kaltem Wasser nur schwer, leichter in warmem Wasser, sehr wenig in Alkohol löslich. Es verbindet sich mit Säuren zu leicht löslichen, sauer reagirenden Salzen. Beim Kochen mit Säuren wird es in Kreatinin verwandelt.

Glycocoll: $C_4 H_5 N O_4$.

903. Das Glycocoll ist ein in vielen Thierstoffen als Paarling vorkommender Körper. Es lässt sich aus dem thierischen Leim, der Hippursäure und der in der Galle enthaltenen Cholsäure durch Behandlung mit Säuren oder Alkalien abscheiden.

Es entsteht auch neben Salmiak, wenn die Chloressigsäure, $C_4 H_3 Cl O_4$, mit Ammoniak behandelt wird:

$$C_4 H_3 Cl O_4 + 2 NH_3 = C_4 H_5 NO_4 + NH_3 . HCl.$$

Am besten stellt man es aus der Hippursäure dar; man kocht die Hippursäure einige Stunden lang mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure, wobei sie in Benzoësäure und Glycocoll zerfällt (863.). Man entfernt durch Eindampfen die Chlorwasserstoffsäure und Benzoësäure zum grössten Theil, kocht den Rückstand mit Wasser und Bleioxydhydrat, wodurch alle Chlorwasserstoffsäure und Benzoësäure in unlösliche Bleioxydverbindungen übergehen, und fällt das gelöste Bleioxyd mit Schwefelwasserstoffgas. Beim Eindampfen der Lösung scheidet sich das Glycocoll in farblosen, harten Krystallen aus. Sie lösen sich leicht in Wasser, nicht in Alkohol, und schmecken süss. Das Glycocoll reagirt nicht alkalisch. Es verbindet sich mit Säuren zu sauer reagirenden Salzen, bildet mit den Metalloxyden krystallisirte Verbindungen, in welchen 1 Aeq. Wasser durch 1 Aeq. Metalloxyd ersetzt ist (z. B. $C_4 H_4 NO_3 . CuO$), und geht mit vielen Salzen, namentlich den salpetersauren Salzen, krystallisirbare Doppelverbindungen ein (z. B. $C_4 H_5 NO_4 + KO . NO_5$).

Harnstoff: $C_2 H_4 N_2 O_2$.

904. Der Harnstoff ist eine in manchen Beziehungen dem Glycocoll ähnliche, sehr schwache Basis. Er findet sich in dem Harn der Thiere, am reichlichsten in dem der Fleischfresser, aber auch in anderen thierischen Flüssigkeiten. Man verdunstet den Harn und vermischt den syrupdicken Rückstand mit starker Salpetersäure, wobei ein krystallinischer Brei von salpetersaurem Harnstoff entsteht. Man reinigt denselben durch Umkrystallisiren und Kochen mit Thierkohle, scheidet hierauf die Salpetersäure mit kohlensaurem Baryt von dem Harnstoff und dampft die Lösung ein. Aus dem Rückstande wird der Harnstoff mit Alkohol ausgezogen und durch Verdampfen krystallisirt erhalten.

Leichter erhält man denselben aus cyansaurem Kali, indem dieses mit schwefelsaurem Ammoniak vermischt und mit Wasser gekocht wird. Das hierbei anfangs entstehende cyansaure Ammoniak verwandelt sich nach kurzer Zeit in den isomeren Harnstoff (811.). Man dampft die Lösung ein und zieht aus dem Rückstande den Harnstoff mit Alkohol aus.

Der Harnstoff krystallisirt in farblosen, langen Prismen; er löst sich sehr leicht in Wasser und in Alkohol, wenig in Aether. Er besitzt einen kühlenden Geschmack und ist ohne Reaction auf Pflanzenfarben. Bei 120° C. schmilzt er und zersetzt sich in wenig höherer Temperatur, wobei im Rückstande Cyanursäure bleibt. In Berührung mit faulenden Thierstoffen zerfällt er sehr schnell in Kohlensäure und Ammoniak; dies findet z. B. beim längeren Stehen des Harns statt. Diese Zersetzung erklärt sich leicht durch die Gleichung:

$$C_2H_4N_2O_2 + 2HO = 2CO_2 + 2NH_3.$$

Dieselbe Zersetzung erleidet der Harnstoff beim Erhitzen mit Kalihydrat oder concentrirter Schwefelsäure. Der Harnstoff verbindet sich mit den Säuren zu sauer reagirenden, krystallisirbaren Salzen; der salpetersaure Harnstoff, $C_2H_4N_2O_2 . HO . NO_5$, ist durch seine Schwerlöslichkeit vor den anderen Salzen ausgezeichnet. Er verbindet sich ferner mit vielen Salzen zu Doppelverbindungen: er bildet z. B. mit Kochsalz eine in glänzenden Prismen krystallisirte Verbindung $NaCl + C_2H_4N_2O_2 + 2HO$, welche beim Abdampfen von Menschenharn gewöhnlich auskrystallisirt.

IV. Indifferente organische Verbindungen.

905. Die unter dieser Bezeichnung gewöhnlich zusammen gefassten Körper sind wesentlich von einander verschieden, so dass man sie wieder in mehrere Unterabtheilungen zu bringen hat. Wir unterscheiden nämlich: Kohlenhydrate, Glucoside, Farbstoffe, Bitterstoffe, ätherische Oele, Harze und eiweissartige Stoffe.

Sogenannte Kohlenhydrate.

906. Zu dieser, nur sehr uneigentlich Kohlenhydrate genannten, natürlichen Familie gehört eine Anzahl von Körpern,

welche sämmtlich 12 Aeq. Kohlenstoff und ausserdem nur noch Wasserstoff und Sauerstoff in demselben Verhältniss wie im Wasser enthalten. Sie gehören zu den wichtigsten Bestandtheilen der Pflanzen, kommen aber zum Theil auch in Thieren vor. Sie werden meist durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Traubenzucker übergeführt, wobei sie stets die Elemente des Wassers aufnehmen.

Es gehören hierzu: Rohrzucker, Traubenzucker, Milchzucker, Gummi, Dextrin, Stärkmehl und Holzfaser.

Rohrzucker: $C_{12}H_{11}O_{11}$.

907. Der Rohrzucker findet sich in den Pflanzensäften, besonders denen des Stammes, gelöst; in vorzüglicher Menge kommt er im Zuckerrohr und in den Runkelrüben vor. Der durch Auspressen erhaltene Saft dieser Pflanzen wird mit Kalkmilch geklärt und rasch eingedampft, wo beim Erkalten der Rohrzucker auskrystallisirt. Er wird durch Umkrystallisiren, Behandeln mit Kalk und Eiweiss, sowie mit Thierkohle gereinigt. Der Rohrzucker krystallisirt in wasserhellen, schiefen Säulen; er löst sich in $^1/_3$ kaltem Wasser, leichter in heissem; in Alkohol ist er weniger leicht löslich. Er schmeckt rein süss. Beim Erhitzen schmilzt er, und erstarrt beim Erkalten zu einer glasartigen Masse (Gerstenzucker), welche erst nach längerer Zeit sich wieder in krystallinischen Zucker verwandelt. Erhitzt man ihn über seinen Schmelzpunkt (auf 200° C.), so verliert er 2 Aeq. Wasser und geht hierdurch in Caramel, $C_{12}H_9O_9$, über, welcher sich nicht wieder in Zucker zurück verwandeln lässt.

Der Rohrzucker geht mit Kalk, Baryt und einigen anderen Metalloxyden in Wasser lösliche Verbindungen ein. Durch concentrirte Schwefelsäure wird er in eine schwarze Masse verwandelt (verkohlt).

Traubenzucker: $C_{12}H_{12}O_{12} + 2HO$.

908. Der Traubenzucker kommt in vielen süssen Früchten, im Honig und in geringer Menge im Blut vor; er entsteht aus allen Körpern dieser Gruppe, wenn sie mit sehr verdünnter Schwefelsäure längere Zeit gekocht werden.

Der Traubenzucker krystallisirt schwierig in aus kleinen Körnern zusammengesetzten, blumenkohlartigen Massen. Die

Krystalle enthalten 2 Aeq. Wasser, welches sie bei 100° C. verlieren, wobei sie schmelzen. Er löst sich in $1\frac{1}{3}$ Thln. kaltem Wasser, und schmeckt weniger süss als Rohrzucker. Durch alkalische Basen wird er viel leichter als der Rohrzucker zersetzt; mit Chlornatrium bildet er eine schön krystallisirte Verbindung:

$$2\,(C_{12}H_{12}O_{12})\,.\,2\,HO + NaCl.$$

Beim Erhitzen verwandelt er sich in Caramel. Mit Kupfervitriol und Kali versetzt, reducirt er, schon in der Kälte, das Kupferoxyd zu Kupferoxydul. Er löst sich in concentrirter Schwefelsäure ohne Schwärzung auf, indem er damit eine gepaarte Säure bildet.

Die den Traubenzucker vor Allem charakterisirende Eigenschaft ist die, in Berührung mit Hefe in Alkohol und Kohlensäure zu zerfallen (867.). Der Rohrzucker gährt erst, nachdem er sich zuvor in Traubenzucker verwandelt hat.

In dem Honig sowie in den Fruchtsäften kommt eine Modification des Traubenzuckers vor, welche sich von demselben dadurch unterscheidet, dass sie nicht krystallisirt und die Polarisationsebene nach links dreht, während der Traubenzucker wie der Rohrzucker eine Drehung nach rechts bewirken. Man nennt den unkrystallisirbaren Zucker Fruchtzucker (Glucose).

Milchzucker: $C_{12}H_{11}O_{11} + HO$.

909. Diese Zuckerart kommt in der Milch der Säugethiere vor, und wird im Grossen durch Abdampfen der süssen Molken gewonnen.

Der Milchzucker krystallisirt in harten, vierseitigen Prismen; er bedarf 6 Thle. kaltes und $2\frac{1}{2}$ Thle. kochendes Wasser zur Lösung; in Alkohol ist er unlöslich. Er schmeckt schwach süss. Beim Erhitzen auf 130° C. verliert er 1 Aeq. Wasser. Gegen Kupfervitriol und Kali verhält er sich wie Traubenzucker. Er geht mit Basen Verbindungen ein, und wird durch Säuren schon in der Kälte in eine neue Zuckerart, Lactose genannt, verwandelt, welche durch Hefe in Alkohol und Kohlensäure übergeführt wird.

Gummi: $C_{12}H_{10}O_{10}$.

910. Unter der gemeinschaftlichen Bezeichnung Gummi begreift man eine Anzahl von Stoffen, welche mit kaltem Was-

ser eine dickflüssige und klebrige Auflösung oder Mischung bilden, und durch Alkohol daraus niedergeschlagen werden. Man findet hierbei einen wesentlichen Unterschied, indem einige Gummiarten eine filtrirbare Lösung geben, die anderen in Wasser nur aufquellen, ohne sich wirklich zu lösen. Erstere Körper nennt man Gummi im engeren Sinne, während die letzteren mit dem Namen Pflanzenschleim bezeichnet werden.

Das eigentliche Gummi, auch Arabin genannt, ist in dem Safte vieler Pflanzen gelöst, und wird von denselben häufig an der Rinde ausgeschieden, wo es eintrocknet. Besonders reichlich quillt es aus manchen Arten der Gattung Acacia aus; es wird gesammelt und als arabisches Gummi in den Handel gebracht.

Das Arabin bildet farblose oder gelbliche Massen von glasartigem Glanz und muschligem Bruch. In kaltem Wasser löst es sich vollständig auf und trocknet zu einer gesprungenen, durchsichtigen Masse ein. Das Gummi besitzt einen faden Geschmack und ist ohne Reaction auf Pflanzenfarben. In einer mit Kupfervitriol und Kali versetzten Gummilösung entsteht ein bläulicher Niederschlag, welcher beim Kochen nicht braun wird. Mit basisch essigsaurem Bleioxyd giebt die Gummilösung einen weissen Niederschlag, eine Verbindung von Gummi mit Bleioxyd, $C_{12}H_{10}O_{10} + PbO$. Die Zusammensetzung des Gummis nach dem Trocknen bei 100° C. ist $C_{12}H_{11}O_{11}$; bei 130° C. verliert dasselbe 1 Aeq. Wasser.

Eine Gummilösung dreht die Polarisationsebene links.

Von concentrirter Salpetersäure wird es lebhaft angegriffen, und es scheidet sich in Wasser unlösliche Schleimsäure aus.

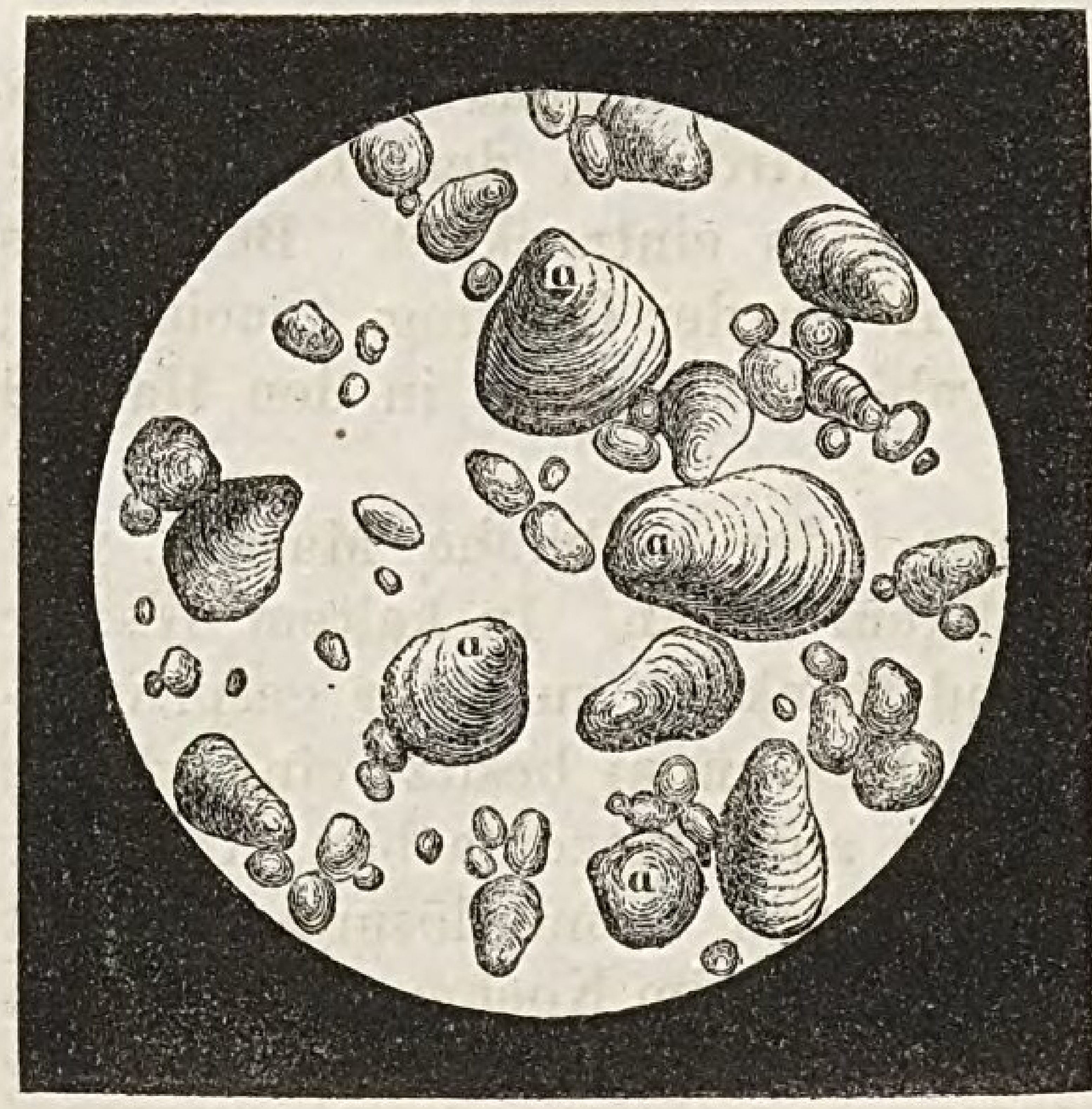
Von diesem Arabin wesentlich verschieden, aber von gleicher Zusammensetzung, ist das Stärkegummi oder das Dextrin. Es entsteht beim Erhitzen des Stärkmehls für sich (oder nachdem es mit 2 Proc. Salpetersäure befeuchtet ist) auf 150 bis 200° C. Es löst sich schon in kaltem Wasser zu einer dicken Flüssigkeit auf, welche mit Kupferoxydlösung und Kali die Reaction des Traubenzuckers (908.) zeigt und die Polarisationsebene nach rechts dreht. Mit Salpetersäure liefert es keine Schleimsäure, sondern, wie auch der Zucker, Oxalsäure.

Das Dextrin wird jetzt in Fabriken häufig bereitet, und ersetzt das arabische Gummi in vielen Fällen.

Stärkmehl (Amylum): $C_{12} H_{10} O_{10}$.

911. Das Stärkmehl kommt in den Zellen der Pflanzen in rundlichen Massen, von verschiedener Form und Grösse, abgelagert vor. Unter dem Mikroskop erscheint z. B. das Kartoffelstärkmehl in ovalen Körnern, die aus um den Punkt *a* concentrisch abgelagerten Schichten bestehen (Fig. 179). Man gewinnt es aus den Pflanzentheilen, in welchen es am reichlichsten sich findet, z. B. den Kartoffelknollen, den Körnern des Getreides, indem man sie auf einem Reibeisen reibt oder in Mühlen mahlt, wodurch die Zellen zerrissen werden, so dass ihr Inhalt sich in Wasser vertheilen lässt. Durch ein feines Sieb trennt man die gröberen Pflanzentheile von dem durch Stärkmehl milchig getrübten Wasser. Beim ruhigen Stehen setzt sich das Stärkmehl auf dem Boden des Gefässes aus dem Wasser ab, und wird durch wiederholtes Vertheilen in Wasser, durch Schlämmen, von anderen beigemengten Pflanzentheilen befreit.

Fig. 179.



Das Stärkmehl ist in kaltem Wasser unlöslich, quillt in kochendem Wasser auf (Kleister), wobei die einzelnen Körnchen anschwellen und zerplatzen, ohne sich jedoch zu lösen. In Alkohol und Aether ist es ganz unlöslich. Durch Jod wird es intensiv blau gefärbt, sowohl die unveränderten Körner, als auch die aufgequollenen. Beim Erhitzen verschwindet die Färbung, kommt aber beim Erkalten wieder zum Vorschein.

Beim Erhitzen für sich, auf 150 bis 200° C., wird es, ohne seine Zusammensetzung zu ändern, in Dextrin (910.) übergeführt. Dasselbe geschieht beim Erwärmen mit verdünnten Säuren, sowie durch ein in dem gekeimten Getreide (Malz) enthaltenes Ferment, welches man **Diastase** nennt. Das Dextrin ist bei dieser Verwandlung indessen nur eine Zwischenstufe, indem dasselbe unter Aufnahme von 2 Aeq. Wasser rasch weiter in Traubenzucker übergeführt wird.

Pflanzenfaser (Cellulose): $C_{12}H_{10}O_{10}$.

912. Bei der Betrachtung aller Pflanzentheile unter dem Mikroskop findet man sie aus verschieden geformten Zellen zusammengesetzt, welche im Inneren theils mit flüssigen, theils mit festen Körpern (z. B. Stärkmehl) angefüllt sind. Die Wand dieser Zellen besteht bei allen Pflanzen aus dem nämlichen Stoff, der daher den Namen Cellulose erhalten hat.

Die reine Cellulose ist durchscheinend, farblos, in Wasser, Alkohol und Aether, sowohl in der Kälte als in der Wärme, unlöslich. Verdünnte Säuren und Alkalien verändern anfangs die Cellulose nicht, lösen sie aber mit der Zeit beim Kochen auf. In concentrirter Schwefelsäure quillt sie anfangs auf, löst sich hierauf vollständig und auf Zusatz von Wasser scheiden sich weisse Flocken ab, welche wie das Stärkmehl durch Jod blau gefärbt werden. Man hat diesen Körper deshalb Amyloid genannt. Befeuchtet man daher Pflanzenzellen mit Jodlösung, und setzt hierauf concentrirte Schwefelsäure zu, so färben sie sich blau. In der Lösung basischer Kupfersalze in Ammoniak ist die Cellulose löslich.

Man gewinnt die Pflanzenfaser aus den Pflanzen, indem man die damit vermengten Stoffe auflöst; die möglichst fein zertheilten Pflanzen werden zuerst mit verdünnter Kalilauge, hierauf mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure wiederholt behandelt, bis alle anderen Stoffe entfernt sind. Das feine Filtrirpapier ist möglichst reine Cellulose.

Eine merkwürdige Verwandlung erleidet die Pflanzenfaser durch eine Mischung von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure. Ohne sich darin zu lösen oder ihre Form zu ändern, verwandelt sie sich hierbei in eine Nitroverbindung, das sogenannte Pyroxylin oder die Schiessbaumwolle. Man taucht gereinigte Baumwolle in eine Mischung von 1 Thl. rauchender Salpetersäure (oder auch Salpeter) und 2 Thln. concentrirter Schwefelsäure, lässt sie einige Minuten darin und wirft sie hierauf in viel Wasser, wäscht sie damit aus und trocknet sie bei gewöhnlicher Temperatur.

Das Pyroxylin ist in Wasser und Alkohol unlöslich, löst sich aber in Aether oder Essigäther auf (Collodium), und bleibt beim Verdunsten der Lösung als durchsichtige, zusammenhängende Haut zurück. Das Pyroxylin verbrennt bei der Berührung mit einem glühenden Körper plötzlich unter schwacher Verpuffung, ohne Kohle zu hinterlassen. Man hat es als Ersatzmittel des Pulvers vorgeschlagen.

Die Zusammensetzung des Pyroxylins ist: $C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_7 \\ 3\,NO_4 \end{matrix} \right\} O_{10}$, und seine Bildung wird durch die Gleichung:

$$C_{12}H_{10}O_{10} + 3(HO\ .\ NO_5) = C_{12}H_7N_3O_{22} + 6HO$$

dargestellt. Der grosse Sauerstoffgehalt erklärt die vollständige Verbrennbarkeit desselben in geschlossenen Räumen.

Gepaarte Zuckerverbindungen (Glucoside).

913. Viele in den Pflanzen vorkommende Stoffe sind durch die Eigenschaft charakterisirt, bei ihrer Zersetzung durch verdünnte Säuren in Glucose (Traubenzucker) und einen zweiten Stoff zu zerfallen, der meistens saurer Natur, zuweilen auch indifferent ist. Dieselbe Spaltung findet beim Zusammenkommen mit gewissen Fermenten statt, häufig auch bei der Behandlung mit Alkalien. Man nennt diese Stoffe Glucoside.

Als Beispiel führen wir die Gerbsäuren (Gerbstoffe) an, von welchen besonders die in den Galläpfeln vorkommende Säure genauer bekannt ist.

Galläpfel-Gerbsäure: $3HO\ .\ C_{54}H_{19}O_{31}$.

914. Zieht man gepulverte Galläpfel mit wasserhaltigem Aether aus, am besten in einer langen unten mit Baumwolle lose verstopften Röhre *A*, die auf den Hals einer Glasflasche *B* passt (Fig. 180), so theilt sich die Flüssigkeit in zwei Schichten. Die untere ist dick, syrupartig und stellt eine concentrirte Lösung von Gerbsäure dar, die obere besteht aus Aether, der wenig gelöst enthält. Trocknet man die syrupdicke Schicht im Wasserbade, so bläht sie sich auf und hinterlässt die Gerbsäure als glänzende poröse, gelbliche Masse. Die Gerbsäure ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, wenig in Aether. Durch Schütteln mit Wasser wird sie der ätherischen Lösung entzogen, sowie umgekehrt Aether sie aus der wässerigen Lösung grossentheils als einen Syrup abscheidet. In gleicher Weise scheiden Mineralsäuren und viele Salze die Gerbsäure aus der wässerigen Lö-

Fig. 180.



sung ab, da sie in säure- oder salzhaltigem Wasser nicht löslich ist. Sie reagirt sauer und bildet mit den Basen Salze, von welchen hauptsächlich die mit Alkalien und Erdalkalien in Wasser löslich sind. Eisenoxydlösungen geben einen schwarzen Niederschlag, der in Wasser fein zertheilt die gewöhnliche Dinte darstellt.

Sehr wichtig ist die Eigenschaft der Gerbsäure, durch Leimlösung gefällt zu werden; es scheidet sich hierbei ein zäher, farbloser, flockiger Niederschlag ab, der in Wasser nicht löslich ist. Auch mit der thierischen Haut vereinigt sich die Gerbsäure, und sie wird dadurch völlig aus ihren Lösungen abgeschieden. Die thierische Haut wird dadurch gegerbt, d. h. sie geht in einen der Fäulniss nicht fähigen, zähen und festen Körper, in Leder, über.

Kocht man Gerbsäure mit verdünnter Schwefelsäure, so zerfällt sie allmälig in Glucose und Gallussäure:

$$C_{54}H_{22}O_{34} + 8HO = C_{12}H_{12}O_{12} + 3(C_{14}H_6O_{10}).$$

Die Gallussäure, $C_{14}H_6O_{10}$, krystallisirt beim Erkalten in farblosen, seideglänzenden Nadeln, die in kaltem Wasser nur wenig, leichter in warmem löslich sind. Sie reagirt sauer und sättigt 3 Aeq. Metalloxyd. Mit Eisenoxydlösung giebt sie, wie die Gerbsäure, einen schwarzen Niederschlag, aber sie fällt die Leimlösung nicht. Die Gallussäure entsteht auch aus der Gerbsäure durch Einwirkung der Fermente. Lässt man z. B. gepulverte Galläpfel, mit Wasser angefeuchtet, an der Luft stehen, so findet bald eine Gährung statt, wobei die Gerbsäure in Gallussäure und Zucker zerfällt. Letzterer kann selbst die Alkoholgährung erleiden.

Salicin: $C_{26}H_{18}O_{14}$.

915. Das Salicin kommt in der Weidenrinde vor und wird daraus dargestellt, indem man sie mit Wasser auskocht, die Flüssigkeit mit Bleioxyd versetzt, und, nachdem das gelöste Bleioxyd wieder durch Schwefelsäure entfernt ist, zur Krystallisation abdampft.

Das Salicin krystallisirt in seideglänzenden, weissen Nadeln, schmeckt sehr bitter und löst sich in heissem Wasser und in Alkohol leicht auf. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit blutrother Farbe.

Es zerfällt beim Kochen mit verdünnten Säuren in Saliretin, $C_{14}H_6O_2$, und Zucker, $C_{12}H_{12}O_{12}$, welcher letztere als

näherer Bestandtheil des Salicins angesehen werden muss. Die Zersetzung wird dargestellt durch die Gleichung:

$$C_{26}H_{18}O_{14} = C_{14}H_6O_2 + C_{12}H_{12}O_{12}.$$

Das in den süssen und den bittern Mandeln enthaltene Ferment, die Synaptase, bewirkt beim Zusammenkommen mit Salicin die Zerlegung desselben in Zucker und Saligenin, $C_{14}H_8O_4$.

Das Salicin wird häufig in der Medicin, zum Theil als Ersatzmittel des Chinins, angewendet.

Farbstoffe.

916. Die in diese Gruppe gehörigen organischen Stoffe kommen in dem Pflanzenreich, seltener auch im Thierreich fertig gebildet vor, oder sie entstehen in chemischen Processen. Sie sind grossentheils krystallisirbar, gelb, roth, blau, selten grün gefärbt. Sie besitzen zum Theil schwach saure Eigenschaften, andere sind vollkommen neutral. Durch die Einwirkung des Lichtes werden sie bei Gegenwart von Wasser zerstört; in ähnlicher Weise werden sie durch Chlor (70.) zersetzt, und schweflige Säure vereinigt sich mit ihnen zu farblosen Verbindungen. Das Bleichen der verschiedenen Stoffe durch Chlor, schweflige Säure u. s. w. ist auf diese Eigenschaften der Farbstoffe gegründet. Viele Farbstoffe gehen eine eigenthümliche Verbindung mit der Pflanzen- oder Thierfaser ein; die Faser entzieht diese Farbstoffe ihren Lösungen und färbt sich. Andere Farbstoffe verbinden sich nicht unmittelbar mit der organischen Faser, sondern die Färbung der Faser wird durch einen Stoff (Beizmittel) vermittelt, welcher sowohl zu der Faser als zu dem Farbstoff Verwandtschaft besitzt und mit beiden unlösliche Verbindungen eingeht. Eines der gewöhnlichen Beizmittel ist die essigsaure Alaunerde, welche beim Kochen basisch essigsaure Alaunerde abscheidet, die sich mit der organischen Faser vereinigt, und da sie Verwandtschaft zu Farbstoffen hat, diese aus ihren Lösungen aufnimmt. Die Thierfaser (Wolle z. B.) ist vor der Pflanzenfaser noch durch ihre Verwandtschaft zu manchen Säuren (z. B. Indigblauschwefelsäure) ausgezeichnet, welche sie aus der wässerigen Lösung derselben aufnimmt. Meistens wird bei dem Färben des Zeu-

ges dasselbe zuerst in die Beize gebracht, wodurch es sich mit dem basischen Salze verbindet, und hierauf in die Farbstofflösung eingetaucht, wobei der Farbstoff sich auf das Zeug niederschlägt und durch Waschen nicht mehr entfernt werden kann.

Wir wollen zwei der wichtigsten Farbstoffe, nämlich das Alizarin und das Indigblau, näher beschreiben.

Alizarin: $C_{20}H_6O_6$.

917. Das Alizarin wird aus der Krappwurzel (*Rubia tinctorum*) gewonnen, lässt sich aber nur schwierig in grösserer Menge daraus darstellen. Am einfachsten vermischt man die gepulverte Krappwurzel mit concentrirter Schwefelsäure, wäscht die schwarz gewordene Masse (Garancine) mit Wasser aus, trocknet und erhitzt sie. Das Alizarin sublimirt hierbei in langen, glänzenden, rothgefärbten Nadeln. Es löst sich in kochendem Wasser nur wenig auf, leicht in Alkohol und Aether mit gelber Farbe. Es krystallisirt aus Alkohol in goldähnlichen Blättchen, welche 4 Aeq. Wasser enthalten, die es bei 100° C. verliert. Verdünnte Alkalien lösen es mit prächtig purpurner Farbe auf; die Lösung erscheint in zurückgeworfenem Licht rein blau gefärbt. Mit Kalk- und Barytsalzen giebt sie blaue Niederschläge, welche eine wechselnde Zusammensetzung besitzen. Eine ammoniakalische Lösung von Alizarin wird von Alaunlösung in rothen Flocken gefällt.

Das Alizarin löst sich in concentrirter Schwefelsäure ohne Zersetzung auf, und wird durch Wasser wieder daraus gefällt.

Das Alizarin ist in der frischen Krappwurzel nicht fertig gebildet, sondern entsteht erst durch einen Gährungsprocess aus einem gelben Stoffe, welcher hierbei in Alizarin und Traubenzucker zerfällt. Das Alizarin liefert die schönen und dauerhaften Krappfarben, namentlich das schöne Türkischroth.

Indigblau: $C_{16}H_5NO_2$.

918. Das Indigblau ist der Hauptbestandtheil des im Handel vorkommenden Indigo's, und lässt sich daraus leicht in reinem Zustande gewinnen. In eine verschliessbare Flasche bringt man 4 Thle. Indigo, 4 Thle. Traubenzucker und 6 Thle. concentrirte Natronlauge, welche vorher mit 200 Thln. Wasser verdünnt wurde, und lässt die Mischung verschlossen stehen.

Das Indigblau löst sich hierbei unter Entfärbung auf, indem es in **Indigweiss** übergeht; der Traubenzucker oxydirt sich nämlich auf Kosten des Sauerstoffs des Wassers, und der Wasserstoff desselben verbindet sich mit dem Indigblau zu Indigweiss, $C_{16}H_6NO_2$. Giesst man nach längerem Stehen die klare Flüssigkeit ab, so färbt sie sich, sobald sie mit der Luft in Berührung kommt, blau, und das Indigblau scheidet sich in feinzertheiltem Zustande ab. Der Sauerstoff der Luft entzieht dem Indigweiss 1 Aeq. Wasserstoff, wodurch es wieder in Indigblau übergeht.

Das Indigblau ist in feinzertheiltem Zustande ein blaues Pulver, welches beim Drücken oder Reiben fast metallisch kupferglänzend wird; es ist in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich. Beim vorsichtigen Erhitzen verflüchtigt es sich ohne bedeutenden Rückstand, und verwandelt sich in einen purpurnen Dampf, welcher an kalte Gegenstände in purpurfarbenen Krystallen sich absetzt.

Es wird weder von verdünnten Säuren, noch von Alkalien gelöst. Concentrirte Schwefelsäure löst das Indigblau mit tief blauer Farbe unter Bildung einer gepaarten Säure, der **Indigblauschwefelsäure**, $HO . C_{16}H_4NO . 2SO_3$, auf. Verdünnt man die Lösung mit Wasser und legt Wolle hinein, so entzieht diese der Flüssigkeit alle Indigblauschwefelsäure, und färbt sich dadurch tief blau. Neutralisirt man die Lösung dagegen mit kohlensaurem Kali, so schlägt sich indigblauschwefelsaures Kali als blaues Pulver nieder. Dieses Salz wird im Grossen bereitet und führt den Namen **Indigcarmin**.

919. **Indigweiss**: $C_{16}H_6NO_2$. Das Indigweiss entsteht aus dem Indigblau durch Aufnahme von 1 Aeq. Wasserstoff. Dies geschieht nur in alkalischer Lösung, bei Gegenwart leicht oxydirbarer Stoffe, wie Traubenzucker, Eisenoxydul u. s. w., welche den Sauerstoff des Wassers aufnehmen. Das Indigweiss ist in Wasser nicht löslich, wird aber von alkalischen Flüssigkeiten leicht aufgenommen. Man nennt die Lösungen des Indigweisses in Alkalien oder alkalischen Erden **Indigküpen**; wir haben oben eine solche beschrieben, eine andere erhält man aus Indigo, Kalkmilch und schwefelsaurem Eisenoxydul.

Der Indigo wird hauptsächlich in heissen Ländern (z. B. Ostindien) aus den Blättern und Stengeln der Indigpflanze (*Indigofera*) dargestellt. Diese enthalten im lebenden Zustande kein Indigblau, sondern dasselbe entsteht erst in Folge eines Gährungsprocesses. Man bringt die Blätter und Zweige mit

Wasser in gemauerte Behälter, worin bald eine Gährung eintritt; die Flüssigkeit enthält hierauf Indigweiss gelöst; sie wird nach einiger Zeit in andere Behälter abgezapft und darin durch Schlagen mit hölzernen Schaufeln schnell mit der Luft in Berührung gebracht, wodurch das gelöste Indigweiss in unlösliches Indigblau übergeführt wird, welches man sammelt und in den Handel bringt.

Zum Färben mit Indigo wendet man meistens die Indigküpen, seltener die Auflösung des Indigblaues in Schwefelsäure an.

Bitterstoffe, Süssstoffe.

920. Eine Anzahl krystallisirter, indifferenter Stoffe von wenig ausgeprägtem chemischen Charakter, die durch bitteren Geschmack in den Pflanzen sich bemerkbar machen, hat man Bitterstoffe genannt; wir beschreiben mit ihnen andere süssschmeckende Stoffe, welche von den Zuckerarten dadurch verschieden sind, dass sie durch Säuren nicht in Glucose verwandelt werden können, daher durch Hefe nicht in Alkoholgährung versetzt werden und meistens Wasserstoff und Sauerstoff nicht zu gleichen Aequivalenten enthalten.

Es sind wohl alle gepaarte Verbindungen, welche aber statt eines Kohlehydrats andere Paarlinge enthalten, wodurch sie von den Glucosiden verschieden sind.

Zu den Bitterstoffen rechnet man das Athamanthin, Peucedanin (aus *Peucedanum officinale*, *Imperatoria Ostruthium*), Pikrotoxin (aus den Kokkelskörnern), Aloïn (aus Aloë) u. a. Zu den Süssstoffen zählt man Mannit Dulcit, Quercit (aus den Eicheln), Inosit (Muskelzucker) u. a.

Athamanthin: $C_{24}H_{15}O_7$.

921. Der ätherische Auszug der Wurzeln und Samen von *Athamantha Oreoselinum* hinterlässt beim Verdampfen das Athamanthin als ein Oel, welches nach einiger Zeit zu farblosen vierseitigen Prismen erstarrt. Es schmilzt bei 79° C., ist aber nicht unzersetzt flüchtig. In Alkohol und Aether ist es löslich,

nicht in Wasser. Beim Kochen mit Säuren oder Alkalien zerfällt es in Valeriansäure und Oreoselon, $C_{14}H_5O_3$, nach der Gleichung:

$$C_{24}H_{15}O_7 = C_{10}H_{10}O_4 + C_{14}H_5O_3.$$

Das Oreoselon bildet farblose Krystalle ohne Geruch und Geschmack, die in Wasser unlöslich sind, aber von Alkohol und Aether, wenngleich schwierig, gelöst werden. Beim Kochen mit Salzsäure wird das Oreoselon, unter Aufnahme von 1 Aeq. Wasser, in Oreoselin, $C_{14}H_6O_{12}$, verwandelt, welches dem Oreoselon in seinen Eigenschaften nahe kommt.

Das Oreoselin findet sich auch als Paarling in dem Peucedanin; dieses spaltet sich nämlich in Angelikasäure und Oreoselin.

Mannit: $C_{12}H_{14}O_{12}$.

922. Der Mannit kommt in dem Pflanzenreich sehr verbreitet vor; in reichlicher Menge ist er in der Manna (aus *Fraxinus Ornus*) enthalten; er lässt sich künstlich aus Zucker darstellen, wenn man denselben mit Kreide und Käse bei niederer Temperatur stehen lässt. Neben Milchsäure bildet sich hierbei eine ansehnliche Menge von Mannit.

Aus der Manna stellt man den Mannit durch Behandlung mit kochendem Alkohol dar. Beim Erkalten krystallisirt der Mannit in feinen seideglänzenden Nadeln aus, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind, nicht in Aether. Er besitzt einen schwach süssen Geschmack und wirkt gelinde abführend. Mit Hefe versetzt, gährt er nicht, auch scheidet er in alkalischer Lösung aus Kupferoxydsalzen kein Kupferoxydul ab, wie die Zuckerarten.

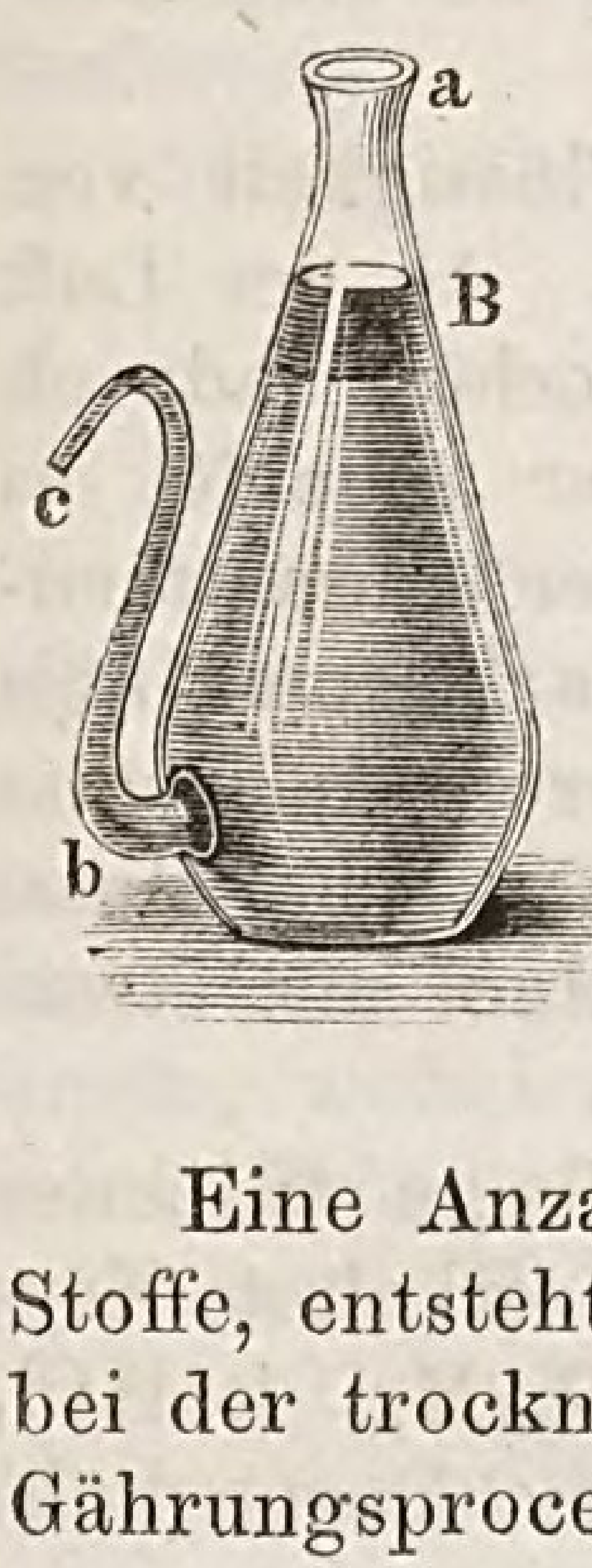
Mit concentrirter Schwefelsäure vereinigt er sich zu Mannit-Schwefelsäure: $3HO . C_{12}H_{11}O_9 . 6SO_3$. Durch ein Gemenge von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure wird er in Nitromannit, $\left.\begin{matrix}C_{12}H_8\\6NO_4\end{matrix}\right\} O_{12}$, verwandelt, welcher in seideglänzenden Nadeln krystallisirt. Derselbe verpufft leicht beim Erhitzen oder durch einen kräftigen Schlag.

Aetherische Oele.

923. Mit dem Namen ätherische oder flüchtige Oele bezeichnet man eine Reihe organischer Stoffe, welche bei der gewöhnlichen Temperatur meistens flüssig, seltener fest sind, und in letzterem Falle beim Erhitzen unzersetzt schmelzen, für sich ohne Zersetzung flüchtig sind, und auch beim Erhitzen mit Wasser mit den Dämpfen desselben übergehen. Sie besitzen einen starken, theils angenehmen, theils widrigen Geruch und einen brennenden Geschmack. In Wasser sind sie kaum löslich, doch ertheilen sie demselben ihren Geruch, aber in Alkohol und Aether, sowie in fetten Oelen lösen sie sich leicht auf.

Sie kommen fast ausschliesslich in den Pflanzen vor, und werden aus ihnen gewonnen, indem man die ölreichen Pflanzentheile mit Wasser in Destillirblasen zum Kochen erhitzt, wobei mit den Wasserdämpfen das flüchtige Oel übergeht. Das milchige Destillat trennt sich in der Ruhe in zwei Schichten, von welchen die untere meistens aus wenig Oel enthaltendem Wasser, die obere aus dem ätherischen Oel besteht, das man abnimmt. Man wendet hierbei zweckmässig die sogenannten Florentiner Flaschen (Fig. 181) an, in welchen das leichte ätherische Oel sich oben bei *B* sammelt, während das Wasser durch die gekrümmte Röhre *bc* von unten abfliesst.

Fig. 181.



Gewöhnlich ist das hierdurch erhaltene flüchtige Oel ein Gemenge mehrerer organischer Stoffe; erhitzt man es für sich, so destillirt zu Anfang ein Kohlenwasserstoff über; der Siedepunkt steigt aber allmälig, und es geht später neben dem Kohlenwasserstoff ein auch Sauerstoff enthaltendes Oel über, welches man durch fractionirte Destillation trennen kann. Einige ätherische Oele bestehen aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Schwefel.

Eine Anzahl ätherischer Oele, oder diesen nahestehender Stoffe, entsteht bei manchen chemischen Processen, besonders bei der trocknen Destillation organischer Körper, sowie durch Gährungsprocesse. Wir bringen die ätherischen Oele in drei

Abtheilungen: 1) Kohlenwasserstoffe, 2) sauerstoffhaltige, und 3) schwefelhaltige Oele.

Kohlenwasserstoffe.

924. Die sauerstofffreien ätherischen Oele zeigen ein geringeres specifisches Gewicht und einen niedrigeren Siedepunkt als die sauerstoffhaltigen Oele, mit welchen sie häufig gemengt vorkommen. Die einfachste Weise, sie von letzteren zu trennen, besteht darin, dass man das Gemenge mit Kalihydrat erhitzt, wodurch das sauerstoffhaltige Oel in eine Säure verwandelt wird, welche mit dem Kali verbunden bleibt, während der Kohlenwasserstoff unzersetzt sich verflüchtigt. Viele von ihnen besitzen dieselbe Zusammensetzung, welche sich am einfachsten durch die Formel $C_5 H_4$ ausdrücken lässt. Es gehört hierher das

Terpentinöl: $C_{20} H_{16}$.

925. Aus Einschnitten in die Rinde verschiedener Nadelhölzer (besonders der Gattung Pinus) fliesst eine zähe Flüssigkeit, der sogenannte Terpentin, aus, ein Gemenge von Harz mit Terpentinöl, woraus man durch Destillation, für sich oder mit Wasser, das Terpentinöl gewinnt.

Das Terpentinöl ist eine dünne, leichte Flüssigkeit von 0,86 specif. Gewicht, welche bei 160° C. siedet. An der Luft stehend, nimmt es allmälig Sauerstoff auf, und erhält dadurch eine saure Reaction. In Berührung mit Wasser scheidet es bei längerem Stehen Krystalle ab, welche ihrer Zusammensetzung ($C_{20} H_{16} + 6 HO$) nach als Hydrat des Terpentinöls betrachtet werden könnten; diese Krystalle verlieren aber beim Erhitzen nur 2 Aeq. Wasser. In grösserer Menge erhält man diese Krystalle aus einer Mischung von Terpentinöl mit etwas Alkohol und Salpetersäure.

Das Terpentinöl absorbirt eine grosse Menge trocknes Chlorwasserstoffgas, und scheidet, wenn man es erkaltet, Krystalle von chlorwasserstoffsaurem Terpentinöl, $C_{20} H_{16} + HCl$, ab, die man früher künstlichen Campher nannte. Durch koh-

lensaures Natron wird dieser Verbindung die Chlorwasserstoffsäure nicht entzogen.

Das Terpentinöl erleidet durch Berührung mit concentrirter Schwefelsäure eine merkwürdige isomere Umwandlung; es entstehen aus demselben zwei mit dem Terpentinöl gleich zusammengesetzte Stoffe, Tereben und Colophen genannt, welche durch ihren Siedepunkt sowie durch ihre Verbindungsverhältnisse von dem Terpentinöl wesentlich verschieden sind. Noch zwei andere isomere Oele entstehen bei der Destillation des chlorwasserstoffsauren Terpentinöls über Kalk, welchen man vorher zum Glühen erhitzt hat. Alle diese Oele sind besonders auch durch ihr Verhalten gegen polarisirtes Licht unterschieden.

Sauerstoffhaltige Oele.

926. Sie kommen selten rein vor, sondern meistens mit Kohlenwasserstoffen vermengt, von welchen sie sich durch fractionirte Destillation trennen lassen, da sie schwerer flüchtig als diese sind. Sie enthalten alle 2 Aeq. Sauerstoff, und verwandeln sich beim Erhitzen mit Kalihydrat in Säuren, wobei entweder 2 Aeq. Wasser oder 2 Aeq. Sauerstoff aufgenommen werden; in letzterem Falle entweicht der Wasserstoff gasförmig.

Seinen chemischen Eigenschaften nach gehört hierzu der

Campher: $C_{20} H_{16} O_2$.

927. Zum Unterschied von anderen ähnlichen Verbindungen nennt man den gemeinen Campher auch japanischen Campher. Er kommt in dem Holz von *Laurus Camphora* vor, zuweilen in grösseren Krystallen abgelagert. Man gewinnt ihn durch Destillation des Holzes mit Wasser in eisernen Gefässen, wobei der Campher sich in dem mit Stroh ausgekleideten Helm absetzt und durch abermalige Destillation über gebrannten Kalk gereinigt wird.

Der Campher ist bei gewöhnlicher Temperatur eine weisse, durchsichtige, krystallinische Masse, welche schon bei gewöhn-

licher Temperatur merkliche Dämpfe ausgiebt, wodurch er einen starken, charakteristischen Geruch verbreitet. Er sublimirt daher schon bei sehr niederer Temperatur (12.). Er schmilzt erst bei 175° C. und siedet bei 205° C. Sein specif. Gewicht ist 0,985.

Erhitzt man den Campher in einer zugeschmolzenen Röhre mit Kalihydrat auf 300° bis 400° C., so bildet sich camphol-saures Kali: $C_{20}H_{16}O_2 + KO.HO = KO.C_{20}H_{17}O_3$. Beim Erwärmen mit wasserfreier Phosphorsäure werden dem Campher 2 Aeq. Wasser entzogen, und es destillirt ein Oel, $C_{20}H_{14}$, über, welches mit dem in dem Römisch-Kümmelöl vorkommenden Kohlenwasserstoff, den man Cymol genannt hat, identisch ist.

Anisöl, Fenchelöl, Esdragonöl.

928. Die aus den Samen von Anis, Fenchel, Sternanis, sowie den Blättern von Esdragon (*Artemisia Dracunculus*) durch Destillation mit Wasser erhaltenen Oele enthalten als wesentlichen Bestandtheil einen gemeinsamen Stoff, der in reinem Zustande dargestellt dieselben Eigenschaften besitzt, gleichgültig aus welchem Oel er dargestellt wurde. Erkältet man Anisöl bis auf 0° C., so erstarrt es fast vollständig zu dem Anisstearopten, $C_{20}H_{12}O_2$, welches in perlmütterglänzenden Blättchen krystallisirt. Es schmilzt bei 18° C. und siedet bei 220° C.; specif. Gewicht 1,014.

Beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure erhält man daraus anisylige Säure, $C_{16}H_8O_4$, und Oxalsäure; erstere wird aber durch weitere Oxydation in Anisylsäure, $C_{16}H_8O_6$, verwandelt.

Schwefelhaltige ätherische Oele.

929. Die schwefelhaltigen Oele zeichnen sich durch ihren unangenehmen heftigen Geruch aus, der zu Thränen reizt. Sie finden sich in vielen Pflanzen (*Umbelliferen*, *Alliaceen*, *Cruciferen*) fertig gebildet, oder sie entstehen in Folge von Gährung beim Zusammenkommen der Pflanzentheile mit Wasser. Ge-

nauer bekannt sind das Knoblauchöl und das Senföl, welche beide dasselbe Alkoholradical, Allyl, $C_6 H_5$, enthalten.

Das Allyl ist in dem Knoblauchöl mit Schwefel, $C_6 H_5 S$, in dem Senföl mit Schwefelcyan, $C_6 H_5 . C_2 N S_2 = C_8 H_5 N S_2$, verbunden.

930. Knoblauchöl: $C_6 H_5 S$. Es wird durch Destillation der Zwiebeln von Knoblauch (*Allium sativum*) mit Wasser als eine fast farblose, leichte, ölartige Schicht erhalten; in Wasser löst es sich wenig, leicht in Alkohol oder Aether. Mit salpetersaurem Silberoxyd in alkoholischer Lösung gemischt, scheidet es Schwefelsilber ab, vermengt mit farblosen Krystallen von salpetersaurem Silberoxyd-Allyloxyd, $C_6 H_5 O . AgO . NO_5$. Letztere lösen sich in Wasser und scheiden auf Zusatz von Ammoniak Allyloxyd als leichtes Oel ab.

931. Senföl (Schwefelcyanallyl), $C_8 H_5 N S_2$. Dieses Oel bildet sich in den schwarzen Senfsamen, sobald sie mit Wasser befeuchtet werden, durch Einwirkung eines Ferments auf einen anderen Bestandtheil (Myronsäure genannt). Bei der Destillation mit Wasser geht das Senföl über, und scheidet sich im Destillate als eine schwere, farblose Schicht unter dem Wasser ab. Es siedet bei 148^0 C., sein specif. Gewicht beträgt 1,010. Es hat einen sehr heftigen Geruch, und die geringste Menge macht die Augen thränen.

Durch Erhitzen mit Kalihydrat in zugeschmolzenen Röhren verwandelt es sich in Allyloxyd (und Schwefelcyankalium).

Man kann das Senföl künstlich aus dem Jodallyl (885.) durch Destillation desselben mit Schwefelcyankalium darstellen, wobei im Rückstand Jodkalium bleibt:

$$C_6 H_5 J + K . C_2 N S_2 = C_6 H_5 . C_2 N S_2 + KJ.$$

Mit Ammoniak vereinigt es sich zu einer organischen Basis, dem Thiosinnamin, $C_8 H_8 N_2 S_2$.

Harze.

932. Die Harze kommen nur in dem Pflanzenreich vor, und fliessen gewöhnlich bei Verletzungen der Rinde, in ätherischen Oelen gelöst, aus. Sie sind bei gewöhnlicher Tempe-

ratur fest, spröde, selten krystallinisch, in reinem Zustande farblos, ohne Geschmack und Geruch. Beim Erwärmen werden sie zuerst weich, zähe und schmelzen später vollständig. Sie sind in Wasser unlöslich, lösen sich aber in Alkohol, fetten und ätherischen Oelen, selten in Aether auf. Sie enthalten Kohlenstoff, Wasserstoff und wenig Sauerstoff. Die meisten besitzen einen schwach sauren Charakter, und vereinigen sich mit den Alkalien zu löslichen, seifenartigen Verbindungen (Harzseife). Die Verbindungen mit anderen Metalloxyden sind in Wasser unlöslich. Mit Ausnahme der krystallisirenden Harze sind sie noch sehr wenig untersucht. Sie entstehen wahrscheinlich durch Oxydation aus den ätherischen Oelen.

933. Destillirt man aus dem Terpentin (925.) mit Wasser das Terpentinöl ab, so bleibt der gekochte Terpentin zurück; erhitzt man denselben, bis alles Wasser entfernt ist, so nennt man den Rückstand Colophonium. Es ist amorph spröde, erweicht bei etwa 70° C. und schmilzt bei 135° C. Das Colophonium enthält zwei Säuren, die Pininsäure und Sylvinsäure, welche beide die Formel $HO . C_{40} H_{29} O_3$ besitzen; nur die letztere Säure krystallisirt; erstere bildet eine in Alkohol leicht lösliche amorphe Masse. Zerreibt man Colophonium in Weingeist, so lösen sich beide Säuren auf, und nach einiger Zeit krystallisirt die Sylvinsäure aus, während die Pininsäure gelöst bleibt.

Man kann annehmen, dass diese Säuren aus Terpentinöl durch die Einwirkung des Sauerstoffs nach folgender Gleichung entstanden sind: $2 (C_{20} H_{16}) + O_6 = C_{40} H_{30} O_4 + 2 HO$.

Eiweissartige Stoffe.

934. In dem thierischen Körper kommt eine Anzahl höchst zusammengesetzter Stoffe vor, welche hauptsächlich Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff, stets aber auch geringe Mengen von Schwefel, manche vielleicht auch Phosphor enthalten. Viele dieser Stoffe findet man auch in den Pflanzen. Man benennt diese Gruppe nach dem am allgemeinsten bekannten Stoff, dem Eiweiss. Die eiweissartigen (albuminar-

tigen) Stoffe finden sich im Organismus der Thiere und Pflanzen theils in Flüssigkeiten gelöst, theils in fester Form abgeschieden, und sie sind im letzteren Falle organisirt. Die in Flüssigkeiten gelösten Stoffe werden durch verschiedene Einwirkungen aus den Lösungen abgeschieden und haben hierauf die Fähigkeit verloren, sich wieder zu lösen, sie sind, soviel man weiss, ohne Veränderung der Zusammensetzung in unlösliche Modificationen verwandelt worden. Bei einigen Stoffen geschieht dies ohne weiteres Zuthun, sobald die Flüssigkeit dem lebenden Organismus entnommen wird; aus dem Blute scheidet sich z. B. sehr schnell ein farbloser, zäher Stoff ab, den man Fibrin (Blutfaserstoff) nennt. Andere werden durch Erwärmen ihrer Lösungen auf 60 bis 70° C. in unlöslicher Form gefällt; dies ist der Fall mit dem Eiweiss der Eier und dem Blutalbumin. Wieder andere gerinnen, wenn sie mit Fermenten in Berührung gebracht werden; das in der Milch gelöste Caseïn scheidet sich, wenn es mit Lab (dem Kälbermagen) zusammenkommt, bald in farblosen Flocken ab. Die löslichen Modificationen der eiweissartigen Stoffe werden auch durch Alkohol, Mineralsäuren, Gerbsäure und viele Metallsalze (z. B. Bleioxyd-, Kupferoxyd-, Quecksilberoxydsalze) gefällt und in unlösliche Modificationen verwandelt.

Die albuminartigen Stoffe lassen sich in der löslichen Modification durch Verdunsten der betreffenden Lösungen bei niederer Temperatur, die 50° C. nicht übersteigen darf, als durchscheinende, dem arabischen Gummi ähnliche, geruch- und geschmacklose Massen darstellen, die in Wasser, nicht in Alkohol löslich sind.

In der unlöslichen Modification sind es farblose, theils organisirte, theils flockige Massen, die in Wasser, Weingeist und Aether unlöslich sind. In verdünntem Kali lösen sie sich auf, und Säuren scheiden sie wieder ab. Auch concentrirte Essigsäure löst sie auf; die Lösung giebt mit Ferrocyankalium einen Niederschlag. Concentrirte Chlorwasserstoffsäure löst sie in der Wärme unter Zersetzung; beim Kochen unter Luftzutritt färbt sich die Lösung blau. Eine Lösung von Quecksilber in Salpetersäure färbt sie intensiv roth. Beim Erhitzen schmelzen sie erst in hoher Temperatur und zersetzen sich unter Schwärzung und Verbreitung eines unangenehmen Geruchs (nach verbranntem Horn). Beim Verbrennen hinterlassen sie stets eine kleine Menge Asche, namentlich phosphorsauren Kalk und Eisenoxyd.

Mit Salpetersäure färben sie sich gelb, und verwandeln sich in einen salpetersäurehaltigen Stoff, der in Alkalien mit rothbrauner Farbe sich löst (Xanthoproteïnsäure).

Bei der Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure liefern sie alle dieselben Producte, nämlich: flüchtige fette Säuren, Benzoësäure und deren Aldehyde, sowie im Rückstand Ammoniaksalze. In Berührung mit Wasser erleiden sie bei gewöhnlicher Temperatur bald freiwillige Zersetzung (Fäulniss), wobei Ammoniak, fette Säuren und einige nicht flüchtige krystallinische Stoffe entstehen.

Die chemische Formel der eiweissartigen Stoffe ist unbekannt; es sind gepaarte, äusserst zusammengesetzte Verbindungen.

Alphabetisches Register.

A.

Abtreiben, des Silbers 630.
Acetamid 752.
Aceton 752.
Acetonitril 754.
Acetylsäure 748.
Aconitsäure 773.
Aepfelsäure 770.
Aequivalente, chemische 663.
Aequivalenttafel 669.
Aequivalentvolum 683. 690.
Aether 779.
Aetherarten 775.
Aetherschwefelsäure 783.
Aetherweinsäure 784.
Aethyl 779.
Aethyl-Alkohol 782.
Aethylamin 793.
Aethyloxyd 779.
Aethyloxyd, essigsaures 783.
„ „ gechlortes 784.
„ „ salpetrigsaures 783.
Aethyloxydhydrat 777.
Aethyloxyd-Kali 782.
Aethyloxyd-Sulfokohlensäure 784.
Aetzkali 354.
Aetzkalk 412.
Affinität 5.
Aggregatzustand 4.
Akroleïn 787.
Alabaster 415.
Alaun 440.
Alaunerde 438.
Alaunerde, kieselsaure 444.
„ „ schwefelsaure 440.
Alaunerdesalze 440.
Alaunschiefer 443.
Alaunstein 443.
Albit 444.
Albumin 820.
Aldehyd 753.
Aldehyd-Ammoniak 753.
Algarothpulver 585.
Alizarin 811.
Alkalien, Einwirkung auf organische Substanzen 727.
Alkalimetalle 347.
Alkalimetrie 387.
Alkaloïde 789.
Alkohol 777.
Alkohole 775.
Allyl 819.
Allyloxyd, salpetersaures Silberoxyd 819.
Aludeln 614.
Aluminium 436.
Aluminiumbronce 536.
Alunit 443.
Amalgamationsverfahren 631.
Amalgame 612.
Ameisensäure 747.
Amidbasen 792.
Amide 728.
Amidverbindungen 728.
Aminsäuren 728.
Ammoniak 134.
Ammoniak, Einwirkung auf organische Stoffe 728.
Ammonium 393.
Ammoniumamalgam 393.
Ammoniumoxyd, chromsaures 502.

Ammoniumoxyd, kohlensaures 399.
,, ,, molybdänsaures 595.
,, ,, phosphorsaures 392.
,, ,, salpeters. 398.
,, ,, schwefelsaures 397.
,, ,, vanadinsaures 598.
Ammoniumoxyd-Verbindungen 397.
Ammoniumoxydsalze 397.
Ammonium-Zinnchlorid 559.
Ammonplatammonium 655.
Amorphie 9.
Amyloxydhydrat 785.
Amylum 806.
Analcim 445.
Anatas 565.
Anhydride 741.
Anhydrit 415.
Anilin 795.
Anisöl 818.
Anthracit 90.
Antichlor 383.
Antimon 576.
Antimon, Metallurgie 586.
Antimonbutter 584.
Antimonchlorid 585.
Antimonchlorür 584.
Antimonglanz 581.
Antimonige Säure 579.
Antimonlegirungen 586.
Antimonoxychlorür 585.
Antimonoxyd 577.
Antimonoxydsalze 579.
Antimonsäure 578.
Antimonsilber 580.
Antimonwasserstoff 580.
Antimonzinnober 582.
Apatit 420.
Arabin 805.
Argentan 515.
Arragonit 417.
Arsen 86.
Arsenige Säure 200.
Arsenigsaure Salze 340.
Arsenmetalle 330.
Arsensäure 202.
Arsensaure Salze 340.
Arsenwasserstoff 146.
Asbest 432.
Athamantin 813.
Atmosphärische Luft 52.
Atom der organischen Verbindungen 739.
Atome 4. 685.
Atomgewicht 686.
Atomvolum 690.
Augit 432.
Auripigment 244.

B.

Baldriansäure 756.
Barilla 375.
Barium 401.
Bariumhyperoxyd 404.
Bariumoxyd 402.
Baryt 402.
Baryt, kohlensaurer 405.
,, salpetersaurer 405.
,, schwefelsaurer 404.
Barytsalze 404.
Basen 16.
Basen, mehrsäurige 673.
,, organische 789.
Beinschwarz 92.
Benzoësäure 763.
,, ,, Essigsäure 765.
,, ,, wasserfreie 765.
Benzol 766.
Benzoylverbindungen 763.
Bergblau 532.
Berlinerblau 484.
Bernsteinsäure 768.
Beryll 452.
Beryllerde 453.
Beryllium 452.
Bichloressigäther 785.
Bittererde 428.
Bittermandelöl 764.
Bittersalz 429.
Bitterstoffe 813.
Blattgold, unächtes 536.
Blausäure 257.
Blei 538.
Blei, Metallurgie 550.

Bleichkalk 420.
Bleiessig 751.
Bleiglanz 548.
Bleiglätte 540.
Bleihyperoxyd 541.
Bleikammer 186.
Bleikolik 543.
Bleioxyd 540.
Bleioxyd, chromsaures 545.
„ „ essigsaures, einfach 751.
„ „ „ „ halb 751.
„ „ „ „ drittel 751.
„ „ kieselsaures 544.
„ „ kohlensaures 545.
„ „ molybdänsaures 596.
„ „ salpetersaures 549.
„ „ schwefelsaures 543.
Bleioxyd-Bleihyperoxyd 542.
Bleioxydsalze 542.
Bleisäure 541.
Bleisesquioxydhydrat 542.
Bleisuboxyd 540.
Bleiweiss 545.
Bleizucker 751.
Blende 520.
Blutfaserstoff 821.
Blutlaugensalz 482.
Bor 93.
Boracit 431.
Borax 380.
Borfluorwasserstoffsäure 246.
Borsäure 231.
Borsaure Salze 342.
Borstickstoff 246.
Botryolith 423.
Brauneisenstein 473.
Braunit 460.
Braunstein 460.
Brechweinstein 772.
Britanniametall 586.
Brom 73.
Brom, Prüfung darauf 702.
„ Wirkung auf organische Substanzen 719.
Bromhydrat 73.
Brommetalle 292. 330.
Bromsäure 210.
Bromsaure Salze 334.
Bromsilber 624.
Bromwasserstoffsäure 122.
Bronce 562.
Brookit 565.
Buchdruckerlettern 586.
Bürette 388.
Buntkupfererz 533.
Buttersäure 755.

C.

Cäment 447.
Cämentstahl 487.
Cäsium 669.
Caffeïn 799.
Calomel 608.
Calcium 411.
Calciumhyperoxyd 415.
Calciumoxyd 412.
Campher 817.
Campher, künstlicher 816.
Caprinsäure 757.
Caput mortuum 472.
Caramel 803.
Caseïn 821.
Cellulose 807.
Cerit 455.
Cerium 455.
Ceroxyd 456.
Ceroxydoxydul 456.
Ceroxydul 456.
Cerotinsäure 760.
Chinin 798.
Chlor 66.
Chlor, Prüfung darauf 702.
„ Wirkung auf organische Substanzen 719.
Chloracetyl 753.
Chloräthyl 780.
Chloral 755.
Chloraluminium 450.
Chlorammonium 394.
Chlorantimon 584.
Chlorarsen 243.
Chlorbarium 406.
Chlorbenzoyl 765.
Chlorbimercurammonium 611.
Chlorblei 549.
Chlorbor 245.
Chlorbrom 241.

Chlorcalcium 423.
Chlorchrom 503.
Chlorchromsäure 502.
Chloreisen 481.
Chloressigsäure 752.
Chlorgold 635.
Chlorhydrat 70.
Chlorige Säure 208.
Chlorimetrie 422.
Chlorjod 241.
Chloriridium 660.
Chloriridiumkalium 660.
Chlorkalium 368.
Chlorkalium, chromsaures 502.
Chlorkalk 420.
Chlorkiesel 248.
Chlorkobalt 507.
Chlorkohlenoxyd 229.
Chlorkohlensäure 230.
Chlorkohlenstoff 263.
Chlorkupfer 533.
Chlorlithium 392.
Chlormagnesium 432.
Chlormangan 466.
Chlormercurammonium 611.
Chlormetalle 290. 330.
Chlormolybdän 596.
Chlormolybdänsäure 596.
Chlornatrium 384.
Chlorosmium 662.
Chlorpalladium 658.
Chlorphosphor 237.
Chlorplatin 653.
Chlorplatinäthylamin 794.
Chlorplatinammoniak 654.
Chlorplatinammonium 654.
Chlorplatinkalium 654.
Chlorquecksilber 608.
Chlorsalpetrige Säure 168.
Chlorsäure 203.
Chlorsaure Salze 333.
Chlorschwefel 235.
Chlorsilber 623.
Chlorstickstoff 241.
Chlorstrontium 410.
Chlortitan 567.
Chloruntersalpetersäure 167.
Chloruran 591.
Chlorvanadin 599.
Chlorwasser 70.
Chlorwasserstoffsäure 117.
Chlorwismuth 573.
Chlorwolfram 593.
Chlorzink 520.
Chlorzinn 557.
Chlorzirkonium 454.
Chrom 494.
Chromalaun 500.
Chromchlorid 503.
Chromchlorür 503.
Chromeisenstein 497.
Chromgelb 545.
Chromoxyd 495.
Chromoxyd-Kali, oxalsaures 500.
Chromoxydsalze 499.
Chromoxydul 495.
Chromoxydulsalze 498.
Chromsäure 497.
Chromsäure, Wirkung auf organische Substanzen 723.
Chromsaure Salze 501.
Chrysoberyll 452.
Citrakonsäure 773.
Citronensäure 773.
Coak 90.
Cohäsionskraft 5.
Cölestin 408.
Colophen 817.
Colophonium 820.
Contactwirkung 113.
Constitutionswasser 307.
Crocus Antimonii 582.
Cuprammoniumoxyd, schwefelsaures 531.
Cyamelid 742.
Cyan 255.
Cyanäthyl 784.
Cyaneisen 482.
Cyaneisenkalium 483.
Cyangold 636.
Cyankalium 369.
Cyanmetalle 331.
Cyanmethyl 755.
Cyanquecksilber 612.
Cyansäure 742.
Cyansaure Salze 742.
Cyansilber 625.
Cyantitan 568.

Cyanursäure 743.
Cyanursaure Salze 744.
Cyanwasserstoffsäure 257.

D.

Datholith 423.
Desmin 445.
Destillatio per descensum 516.
Dextrin 805.
Diacetamid 754.
Diamant 88.
Dianenbaum 619.
Diasphor 439.
Diastase 806.
Didym 455.
Didymoxyd 457.
Dimorphismus 11.
Diplatosamin 655.
Distearin 788.
Dolomit 430.
Doppelsalze 322.
Doppeltschwefelwasserstoff 133.
Drummond'sches Licht 46.
Dünnstein 538.

E.

Eau de Javelle 364.
Eisen 467.
Eisen, Metallurgie 488.
Eisenalaun 478.
Eisenchlorid 481.
Eisenchlorür 481.
Eisenglanz 472.
Eisenglimmer 472.
Eisenhammerschlag 471.
Eisenkies 475. 480.
Eisenocker 477.
Eisenoxyd 472.
Eisenoxyd, oxalsaures 478.
Eisenoxydhydrat 472.
Eisenoxydoxydul 473.
Eisenoxydsalze 477.
Eisenoxydul 471.
Eisenoxydul, kohlensaures 476.
„ „ schwefelsaures 475.
Eisenoxydulsalze 474.
Eisensäure 474.
Eisenvitriol 475.
Eiweissartige Stoffe 820.
Elaïdinsäure 761.
Elemente 3.
Elementaranalyse, organische 700.
Entzündungstemperatur 37.
Epidot 445.
Erscheinung, katalytische 113.
Erdalkalimetalle 401.
Erdmetalle 436.
Esdragonöl 818.
Essence de Mirban 766.
Essigäther 783.
Essigsäure 748.
Essigsäure, wasserfreie 750.
Essigsaure Salze 750.
Eudiometer 103.

F.

Fäulniss 733.
Farbstoffe 810.
Fayence 450.
Feldspath 444.
Fenchelöl 818.
Ferment 734.
Ferridcyan 485.
Ferridcyankalium 485.
Ferridcyanwasserstoffsäure 485.
Ferrocyan 482.
Ferrocyankalium 482.
Ferrocyanmetalle 482.
Ferrocyanwasserstoffsäure 484.
Fette 788.
Feuer, bengalisches 409.
Fibrin 821.
Flintglas 545.
Florentiner Flasche 815.
Fluor 77.
Fluoraluminium 450.
Fluorbor 246.
Fluorcalcium 424.
Fluorkiesel 249.
Fluormetalle 331.
Fluorwasserstoffsäure 126.
Fluss, weisser 356.
„ schwarzer 357.
Flussspath 424.
Formeln, chemische 711.
Formylsäure 747.

Frischprocess 491.
Fruchtzucker 804.
Fumarsäure 771.
Fuseocobaltverbindungen 509.
Fuselöl 785.

G.

Gährung 734.
Gänze 491.
Galläpfelgerbsäure 808.
Gallussäure 809.
Galmei 519.
Galvanisirtes Eisen 470.
Galvanoplastik 642.
Garancine 811.
Garkupfer 538.
Gasometer 32.
Gelbbleierz 596.
Glas 434.
Glaserz 622.
Glaubersalz 373.
Glimmer 445.
Glockenspeise 563.
Glucoside 808.
Glühender Fluss 307.
Glyceride 788.
Glycerin 787.
Glycinerde 453.
Glycinerde, schwefelsaure 453.
Glycium 452.
Glycol 786.
Glycocoll 800.
Gold 633.
Gold, Metallurgie 645.
Goldamalgam 638
Goldlegirungen 637.
Goldoxyd 634.
Goldoxyd-Ammoniak 635.
Goldoxydul 634.
Goldproben 644.
Goldpurpur 636.
Goldsäure 634.
Goldschwefel 583.
Gradirwerk 385.
Granat 445.
Graphit 89.
Grauspiessglanzerz 581.
Greenockit 524.
Grubengas 252.
Grün, Schweinfurter 751.
Grünspan 751.
Gummi 804.
Gusseisen 486.
Gussstahl 487.
Gyps 415.

H.

Haarkies 514.
Haarsalz 440.
Halbchlorschwefel 235.
Halhydratwasser 430.
Haloïdsalze 304.
Harnsäure 774.
Harnstoff 801.
Harze 819.
Hippursäure 774.
Hitze, Einwirkung auf organische Substanzen 730.
Höllenstein 621.
Hohofen 489.
Holzgeist 777.
Holzkohle 91.
Homologe Reihen 737.
Hornblende 432.
Hornsilber 624.
Hyacinth 455.
Hydrargyllit 439.
Hydraulischer Kalk 447.
Hyperoxyde 19.

I.

Imidbasen 792.
Imide 728.
Indifferente Stoffe 17.
Indigblau 811.
Indigblauschwefelsäure 812.
Indigcarmin 812.
Indigküpe 812.
Indigo 811.
Indigweiss 812.
Jod 74.
Jod, Prüfung darauf 702.
„ Wirkung auf organische Stoffe 719.
Jodäthyl 781.

Jodallyl 787.
Jodblei 550.
Jodkalium 369.
Jodkupfer 534.
Jodmetalle 292. 331.
Jodpalladium 658.
Jodphosphor 239.
Jodquecksilber 611.
Jodsäure 211.
Jodsaure Salze 334.
Jodsilber 624.
Jodstibäthylium 782.
Jodstickstoff 241.
Jodwasserstoffsäure 124.
Iridium 659.
Iridiumoxyd 660.
Iridiumoxydul 660.
Iridiumsesquioxyd 660.
Isomerie 736.
Isomorphismus 13.
Itakonsäure 773.

K.

Kadmium 522.
Kadmiumoxyd 523.
Kadmiumoxydsalze 524.
Kali 351.
Kali, antimonsaures 578.
„ campholsaures 818.
„ chlorchromsaures 502.
„ chlorsaures 362.
„ chromsaures 501.
„ essigsaures 751.
„ kieselsaures 365.
„ kohlensaures 355.
„ mangansaures 460.
„ metantimonsaures 579.
„ metazinnsaures 554.
„ oxalsaures 364.
„ salpetersaures 357.
„ schwefelsaures 361.
„ übermangansaures 462.
„ unterchlorigsaures 364.
„ weinsaures 772.
„ zinnsaures 555.
Kalihydrat 353.
Kalilauge 353.
Kalisalze 353.
Kalium 347.
Kaliumhyperoxyd 351.
Kalium-Sulfocarbonat 367.
Kalk 412.
Kalk, kieselsaurer 423.
„ kohlensaurer 417.
„ phosphorsaurer 419.
„ salpetersaurer 418.
„ schwefelsaurer 415.
„ unterchlorigsaurer 420.
Kalkhydrat 413.
Kalköfen 414.
Kalksalze 415.
Kalkspath 417.
Kältemischungen 316.
Kanonenmetall 563.
Kaolin 445.
Kasseler Gelb 549.
Kelp 77.
Kermes 582.
Kienruss 90.
Kiesel 94.
Kieseleisen 488.
Kieselerde 233.
Kieselfluorwasserstoffsäure 249.
Kieseloxyd 235.
Kieselsäure 233.
Kieselsaure Salze 342.
Kieselzinkerz 519.
Kleesäure 230.
Kleesalz 364.
Knallgas 45.
Knallgold 635.
Knallsilber 617.
Knoblauchöl 819.
Kobalt 504.
Kobalt-Ammoniakverbindungen 508.
Kobalt-Blau 511.
Kobaltblüthe 507.
Kobaltglanz 510.
Kobaltidcyankalium 510.
Kobaltidcyanwasserstoffsäure 511.
Kobaltkies 510.
Kobaltoxyd 506.
Kobaltoxydul 505.
Kobaltoxydul, arsensaures 507.
„ „ oxalsaures 507.
„ „ salpetersaures 507.

Kobaltoxydul, schwefelsaures 507.
Kobaltoxydulsalze 506.
Kobaltspeise 514.
Kochsalz 384.
Königswasser 167.
Kohleneisen 486.
Kohlenhydrate 802.
Kohlenoxyd 226.
Kohlensäure 212.
Kohlensaure Salze 341.
Kohlenstickstoff 255.
Kohlenstoff 88.
Kohlenstoff, Bestimmung desselben 703.
Kohlenwasserstoff, leichter 252.
Kohlenwasserstoffe 251. 816.
Kolkothar 472.
Korund 439.
Kreatin 800.
Kreatinin 800.
Kreosot 767.
Kryolith 451.
Krystallglas 544.
Krystallisation 10.
Krystallwasser 103.
Kugelapparat 55. 704.
Kupellation 627.
Kupfer 525.
Kupfer, Metallurgie 536.
Kupferchlorid 534.
Kupferchlorür 534.
Kupferglanz 533.
Kupferjodür 534.
Kupferkies 533.
Kupferlasur 532.
Kupferlegirungen 535.
Kupfernickel 514.
Kupferoxyd 527.
Kupferoxyd-Ammoniak, schwefelsaures 530.
Kupferoxyd, arsenigsaures 532.
„ „ essigsaures 751.
„ „ kohlensaures 531.
„ „ salpetersaures 531.
„ „ schwefelsaures 529.
Kupferoxydoxydul, schwefligsaures 531.
Kupferoxydsalze 528.
Kupferoxydul 526.
Kupferoxydulsalze 528.
Kupferstein 537.
Kupfervitriol 529.

L.

Labrador 445.
Lactid 770.
Lakmus 295.
Lana philosophica 518.
Lanthan 455.
Lanthanoxyd 457.
Lapis causticus 355.
Lasurstein 448.
Leblanc's Verfahren 375.
Leder 809.
Legirungen 21. 281.
Liquor fumans Boylii 396.
Lithion 391.
Lithion, kohlensaures 392.
„ phosphorsaures 392.
Lithium 391.
Löslichkeit 309.
Löthrohr 38.
Loth 562.
Luft, atmosphärische 52.
Luftbad 101.
Lustgas 158.
Luteokobaltverbindungen 509.

M.

Magisterium Bismuthi 571.
Magistral 631.
Magnesia 428.
Magnesia alba 428.
„ borsaure 431.
„ kieselsaure 431.
„ kohlensaure 430.
„ phosphorsaure 430.
„ schwefelsaure 429.
Magnesiasalze 429.
Magnesit 430.
Magnesium 426.
Magneteisen 473.
Magnetkies 480.
Malachit 532.
Maleïnsäure 771.
Mangan 458.

Manganalaun 466.
Manganhyperoxyd 460.
Manganit 460.
Manganoxyd 460.
Manganoxydsalze 466.
Manganoxydul 459.
Manganoxydul, kohlensaures 465.
„ „ oxalsaures 465.
„ „ schwefelsaures 465.
Manganoxydulsalze 467.
Mangansäure 461.
Manganspath 465.
Manna 814.
Mannheimer Gold 536.
Mannit 814.
Margarin 788.
Margarinsäure 758.
Markasit 480.
Marmor 418.
Marsh Apparat 147.
Mennige 542.
Mergel 446.
Meerschaum 431.
Mercurius solubilis Hahnemanni 604.
Mesotyp 445.
Messing 536.
Metachromoxydhydrat 496.
Metalle 26. 265.
Metalloïde 25.
Metalloxyde 283.
Metamerie 736.
Metaphosphorsaure Salze 339.
Metazinnsäure 554.
Methylalkohol 777.
Methyloxydhydrat 777.
Milchsäure 769.
Milchzucker 804.
Mineralgrün 531.
Mineralischer Turbith 606.
Mineralisches Chamäleon 463.
Misspickel 87.
Mörtel 447.
Molekül der organischen Verbindungen 739.
Moleküle 3. 685.
Molekulargewicht 687.
Molybdän 594.
Molybdänglanz 597.
Molybdänoxychlorid 596.
Molybdänoxyd 594.
Molybdänoxydul 594.
Molybdänsäure 595.
Molybdänsesquioxyd 594.
Monostearin 788.
Morphin 799.
Musivgold 556.
Myronsäure 819.

N.

Natrium 371.
Natriumamid 372.
Natriumhyperoxyd 372.
Natrolith 445.
Natron 372.
Natron, borsaures 380.
„ essigsaures 751.
„ kohlensaures 375.
„ metaphosphorsaures 380.
„ phosphorsaures 378.
„ pyrophosphorsaures 379.
„ salpetersaures 377.
„ schwefelsaures 373.
„ unterschwefligsaures 383.
Natronhydrat 373.
Natronkalk 709.
Natronsalze 372.
Natterer'scher Apparat 219.
Neusilber 515.
Neutralität 295.
Newman's Gebläse 46.
Nickel 511.
Nickelglanz 514.
Nickeloxyd 513.
Nickeloxydul 512.
Nickeloxydul, oxalsaures 514.
„ „ schwefelsaures 514.
Nickeloxydulsalze 513.
Nickelspeise 514.
Nicotin 795.
Nitrilbasen 792.
Nitrile 728.
Nitrobenzol 766.
Nitromannit 814.
Nitroverbindungen 722.
Nitrum flammans 398.
Nomenclatur, Regeln der 17.

O.

Ockererde 446.
Oelbildendes Gas 253.
Oele, ätherische 815.
„ fette 788.
Oelsäure 761.
Oleïn 788.
Oleïnsäure 761.
Oligoklas 445.
Olivin 432.
Oreoselin 814.
Oreoselon 814.
Orthoklas 444.
Osmium 661.
Osmiumiridium 659.
Osmiumsäure 661.
Oxalsäure 230.
Oxyde 327.
Oxyde der schweren Metalle, Einwirkung auf organische Substanzen 730.
Oxychlorchrom 503.
Ozon 114.

P.

Palladium 651.
Palladiumoxyd 658.
Palladiumoxydul 658.
Palmitinsäure 758.
Paracyan 256.
Pechblende 588.
Penthationsäure 190.
Perchloressigäther 785.
Peucedanin 814.
Pflanzenfaser 807.
Pflanzenschleim 805.
Pflaster 762.
Phenylamin 795.
Phenylsäure 766.
Phosgengas 229.
Phospham 242.
Phosphamid 243.
Phosphor 78.
Phosphor, Prüfung darauf 702.
Phosphorcalcium 425.
Phosphorchlorid 238.
Phosphorchlorid, Einwirkung auf organische Substanzen 726.
Phosphorchlorür 238.
Phosphordiamid 243.
Phosphoreisen 488.
Phosphorige Säure 196.
Phosphorigsaure Salze 339.
Phosphorkupfer 535.
Phosphormetalle 329.
Phosphoroxychlorid 238.
Phosphoroxychlorid, Einwirkung auf organische Stoffe 726.
Phosphorsalz 399.
Phosphorsäure 193.
Phosphorsäure, Wirkung auf organische Substanzen 725.
Phosphorsaure Salze 338.
Phosphorsaure Verbindungen 242.
Phosphortriamid 243.
Phosphorwasserstoff 141.
Pininsäure 820.
Pinksalz 559.
Platammonium 655.
Platin 647.
Platin, Gewinnung 656.
Platinbasen 654.
Platinchlorid 653.
Platinchlorür 653.
Platincyankalium 656.
Platincyanmagnesium 656.
Platinmetalle 662.
Platinoxyd 652.
Platinoxydsalze 652.
Platinoxydul 651.
Platinsalmiak 654.
Platinschwamm 648.
Platinschwarz 649.
Platosamin 655.
Polymerie 736.
Porcellan 449.
Porcellanthon 445.
Potasche 356.
Proportionen, multiple 6.
Präcipitat, weisses 611.
Praseokobaltverbindungen 509.
Puddlingsprocess 492.
Purpureokobaltchlorid 508.
Purpureokobaltoxyd, oxalsaures 509.

Purpureokobaltverbindungen 508.
Puzzolane 447.
Pyrolusit 460.
Pyrophor 365.
Pyrophosphorsaure Salze 339.
Pyroxen 432.
Pyroxylin 807.
Pneumatische Wanne 30.

Q.

Quecksilber 600.
Quecksilber, Metallurgie 613.
Quecksilberchlorid 609.
Quecksilberchlorür 608.
Quecksilberjodid 611.
Quecksilberjodür 612.
Quecksilberlegirungen 612.
Quecksilbermohr 607.
Quecksilberoxyd 602.
Quecksilberoxyd, chromsaures 606.
„ „ salpeters. 605.
„ „ schwefels. 606.
Quecksilberoxydsalze 604.
Quecksilberoxydul 602.
Quecksilberoxydul, chroms. 604.
„ „ salpeters. 604.
Quecksilberoxydulsalze 603.

R.

Radicale, zusammengesetzte 699.
Rauschgelb 244.
Realgar 244.
Reissblei 89.
Rhodanmetalle 744.
Rhodanwasserstoffsäure 744.
Rhusma 425.
Rösten 200.
Rohrzucker 803.
Rohschlacke 492.
Roseokobaltchlor id 508.
Roseokobaltoxyd, oxalsaures 508.
„ „ schwefelsaures 508.
Roseokobaltverbindungen 508.
Rost 469.
Rothbleierz 545.
Rotheisenstein 472.
Rothgiltigerz 623.
Rothkupfererz 526.
Rothspiessglanzerz 581.
Rubin 439.
Rutil 565.

S.

Säuerlinge 216.
Säuren 16.
Säuren, fette 746.
„ mehrbasische 673. 768.
„ organische 740.
Sal cornu cervi volatile 400.
Salicin 809.
Saligenin 810.
Saliretin 809.
Salmiak 394.
Salpeter 357.
Salpeter, cubischer 378.
Salpeteräther 783.
Salpetrige Säure 163.
Salpetrigsaure Salze 333.
Salpetersäure 149.
Salpetersäure, Wirkung auf organische Substanzen 721.
Salpetersaure Salze 332.
Salze 294.
Salzsäure 120.
Sapphir 439.
Sauerstoff 29.
Sauerstoff, Bestimmung 706.
„ Einwirkung auf organische Substanzen 718.
Sauerwasser 216.
Scheel'sches Grün 532.
Scheidung durch die Quart 645.
Scherbenkobalt 87.
Schiessbaumwolle 807.
Schiesspulver 360.
Schlacke 489.
Schlagende Wetter 252.
Schleimsäure 805.
Schnellloth 562.
Schwarzer Fluss 357.
Schwarzkupfer 537.
Schwefel 60.
Schwefel, Prüfung darauf 701.
Schwefelallyl 819.
Schwefelammonium 396.

Schwefelantimon 581.
Schwefelantimon - Schwefelnatrium 583.
Schwefelarsen 244.
Schwefelbarium 406.
Schwefelblei 548.
Schwefelblumen 61.
Schwefelcalcium 424.
Schwefelcyan 744.
Schwefelcyanallyl 819.
Schwefelcyankalium 745.
Schwefelcyanmetalle 744.
Schwefelcyanwasserstoffsäure 744.
Schwefeleisen, achtsiebentel 481.
" " einfach 480.
" " zweifach 480.
Schwefelkalium 365.
Schwefelkadmium 524.
Schwefelkies 480.
Schwefelkohlenstoff 260.
Schwefelkohlenstoff-Schwefelkalium 367.
Schwefelkupfer 532.
Schwefelleber 367.
Schwefelmetalle 292. 328.
Schwefelmolybdän 597.
Schwefelosmium 662.
Schwefeloxychlorid 175.
Schwefelphosphor 239.
Schwefelquecksilber 607.
Schwefelsalze 344.
Schwefelsäure, englische 176.
" rauchende 182.
" Wirkung auf organische Substanzen 723.
Schwefelsaure Salze 335.
Schwefelsilber 622.
Schwefelwasser 132.
Schwefelwasserstoff 128.
Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium 396.
Schwefelwasserstoff-Schwefelbarium 406.
Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium 367.
Schwefelwismuth 573.
Schwefelwolfram 593.
Schwefelzink 520.
Schwefelzinn 556.
Schweflige Säure 169.
Schwefligsaure Salze 336.
Schweissen 469.
Schwerspath 404.
Seife 762.
Selen 63.
Selenige Säure 191.
Selenmetalle 329.
Selensäure 192.
Selenwasserstoffsäure 134.
Senföl 819.
Serpentin 431.
Sesquioxyd 19.
Siedepunkt, Regelmässigkeit 738.
Siennische Erde 446.
Silber 614.
Silber, Metallurgie 630.
Silberblende 624.
Silberblick 629.
Silberglanz 622.
Silberhyperoxyd 617.
Silberlegirungen 625.
Silberoxyd 617.
Silberoxyd, Ammoniak 617.
" kohlensaures 622.
" salpetersaures 619.
" schwefelsaures 621.
Silberoxydsalze 618.
Silberoxydul 616.
Silberproben 626.
Silicate 342.
Silicium 94.
Siliciumoxyd 235.
Similor 536.
Smalte 511.
Smaragd 453.
Smirgel 439.
Soda 375.
Spatheisenstein 477.
Speckstein 431.
Speisskobalt 510.
Sphen 567.
Spiegeleisen 487.
Spiegelmetall 563.
Spiessglanzglas 581.
Spiessglanzsafran 581.
Spinell 438.
Spiritus fumans Libavii 559.
Spratzen 629.

Stärkegummi 805.
Stärkmehl 806.
Stahl 487.
Stalaktiten 417.
Status nascens 135.
Stearin 788.
Stearinkerzen 759.
Stearinsäure 759.
Steinsalz 384.
Steinzeug 449.
Stibäthyl 781.
Stibäthyliumoxyd 782.
Stibäthyloxyd 781.
Stickstoff 49.
Stickstoff, Prüfung darauf 700.
„ quantitative Bestimmung 707.
Stickstoffchrom 504.
Stickstoffkupfer 535.
Stickstoffoxyd 160.
Stickstoffoxydul 156.
Stickstoffquecksilber 606.
Stickstofftitan 568.
Stilbit 445.
Stoffe, zerfliessliche 99.
„ verwitternde 99.
Strass 545.
Strontian 408.
Strontian, kohlensaurer 409.
„ salpetersaurer 409.
„ schwefelsaurer 409.
Strontianit 409.
Strontiansalze 409.
Strontium 407.
Strontiumhyperoxyd 408.
Stuck 416.
Sublimat 609.
Sublimation 9.
Suboxyde 19.
Substitution 719.
Süssstoffe 813.
Sulfobasen 22.
Sulfobenzid 766.
Sulfocarbonate 23.
Sulfokohlensäure 262.
Sulfosäuren 22.
Sulfosalze 344.
Sulfurylchlorid 175.
Sumpfgas 252.
Sylvinsäure 820.
Sympathetische Tinte 507.
Synaptase 810.

T.

Talgsäure 759.
Talk 432.
Tartrelsäure 772.
Tellur 65.
Tellurwasserstoffsäure 134.
Tereben 817.
Terpentin 816.
Terpentin, gekochter 820.
Terpentinöl 816.
Teträthylammoniumoxyd 798.
Tetrathionsäure 190.
Theobromin 799.
Thialdin 796.
Thierkohle 92.
Thiosinamin 819.
Thon 446.
Thonerde 438.
Thonwaaren 449.
Tinkal 383.
Tinte, chemische 621.
„ sympathetische 507.
Titan 565.
Titanchlorid 567.
Titaneisen 565.
Titanit 567.
Titanoxydul 565.
Titansäure 565.
Titansesquioxyd 565.
Töpferwaaren 449.
Tomback 536.
Trass 447.
Traubenzucker 803.
Treibheerd 630.
Trichlorbenzol 766.
Trichloressigsäure 752.
Trimethylamin 794.
Tristearin 788.
Trithionsäure 190.
Trona 377.
Tungstein 591.
Turbith, mineral. 606.
Turmalin 445.
Turnbull's Blue 485.

U.

Ueberchlorsäure 205.
Ueberchlorsaure Salze 333.
Ueberjodsäure 212.
Ueberjodsaure Salze 335.
Uebermangansäure 462.
Ultramarin 448.
Unterchlorige Säure 206.
Unterchlorigsaure Salze 334.
Unterchlorsäure 209.
Unterphosphorige Säure 199.
Unterphosphorigsaure Salze 340.
Untersalpetersäure 164.
Unterschwefelsäure 187.
Unterschwefelsaure Salze 336.
Unterschweflige Säure 189.
Unterschwefligsaure Salze 337.
Uran 588.
Urangelb 590.
Uranglimmer 588.
Uranoxychlorür 591.
Uranoxyd 589.
Uranoxyd, salpetersaures 590.
Uranoxydsalze 590.
Uranoxydul 589.
Uranoxydulsalze 589.
Uranyl 591.
Urao 377.

V.

Vanadin 598.
Vanadinit 598.
Vanadinoxyd 598.
Vanadinsäure 598.
Varec-Soda 368.
Verbrennung 37.
Vergoldung 638.
Versilberung 641.
Verwandtschaft 5.
Verwesung 735.
Vitriol, grüner 475.
Vitriolöl 182.
Volum, specifisches 690.
Volumverhältnisse, Gesetze derselben 679.
Vulkan, Lemery's 480.

W.

Wärme, specifische 694.
Walkererde 446.
Waschflasche 68.
Wasser 96.
Wasserbad 101.
Wasserblei 89. 597.
Wasserglas 365.
Wasserkies 480.
Wasserstoff 40.
Wasserstoff, Bestimmung desselben 703.
Wasserstoffhyperoxyd 110.
Wasserstoffoxyd 96.
Wasserstoffschwefel 133.
Weingeist 777.
Weinsäure 771.
Weinstein 771.
Weissbleierz 545.
Weisser Fluss 356.
Weisses Präcipitat 611.
Wismuth 569.
Wismuth, Metallurgie 575.
Wismuthglanz 573.
Wismuthlegirungen 574.
Wismuthoxychlorid 573.
Wismuthoxyd 571.
Wismuthoxyd, salpetersaures 572.
Wismuthoxydsalze 572.
Wismuthoxydul 570.
Wismuthsäure 571.
Wismuthweiss 572.
Witherit 405.
Wolfram 591.
Wolframoxychlorid 593.
Wolframoxyd 592.
Wolframsäure 592.
Wolframsaures-Wolframoxyd 592.
Wolframsaures-Wolframoxyd-Natron 593.
Wolframstahl 592.
Wollastonit 423.
Woulff'scher Apparat 70.

X.

Xanthogensäure 784.
Xanthoproteïnsäure 822.

Z

Zersetzung, freiwillige, der organischen Körper 733.
Zink 515.
Zink, Metallurgie 521.
Zinkoxyd 517.
Zinkoxyd, kieselsaures 519.
,, kohlensaures 519.
,, schwefelsaures 518.
Zinkoxydsalze 518.
Zinkspath 519.
Zinkweiss 518.
Zinn 551.
Zinn, Metallurgie 564.
Zinnchlorid 558.
Zinnchlorür 557.
Zinnfluormetalle 559.
Zinnfluorstrontium 559.
Zinnlegirungen 561.
Zinnober 607.
Zinnoxyd 554.
Zinnoxydsalze 555.
Zinnoxydul 553.
Zinnoxydul, schwefelsaures 555.
Zinnoxydulsalze 555.
Zinnsäure 554.
Zinnsalz 557.
Zinnstein 554.
Zirkon 454.
Zirkonerde 454.
Zirkonium 454.
Zündhölzer 85.
Zündmaschine, Döbereiner's 49. 650.

STAATSBIBLIOTHEK BAMBERG

BSB Bayerische StaatsBibliothek

MDZ Münchener DigitalisierungsZentrum Digitale Bibliothek

Regnault, Victor / Strecker, Adolph, 1822-1871 / Wislicenus, Johannes, 1835 -1902 [Herausgeber]

Regnault - Strecker's kurzes Lehrbuch der Chemie 181 in den Text eingedr. Holtzschn

Bd.: 1,2

Braunschweig 1861

Bamberg, Staatsbibliothek -- Ch.o.152(2
urn:nbn:de:bvb:12-bsb11438186-7